

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年8月5日 (05.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/065520 A1(51) 国際特許分類: C09K 11/06, H05B
33/14, C07D 493/06, 495/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000306

(22) 国際出願日: 2004年1月16日 (16.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-009304 2003年1月17日 (17.01.2003) JP
特願2003-166799 2003年6月11日 (11.06.2003) JP
特願2003-172896 2003年6月18日 (18.06.2003) JP
特願2003-181925 2003年6月26日 (26.06.2003) JP
特願2003-305338 2003年8月28日 (28.08.2003) JP
特願2003-382625
2003年11月12日 (12.11.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI
KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見
一丁目11番2号 Tokyo (JP).

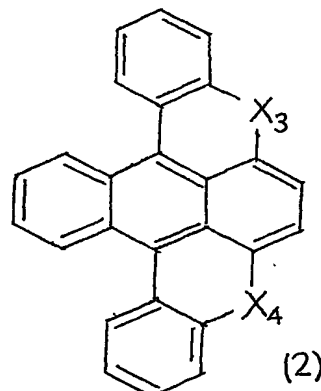
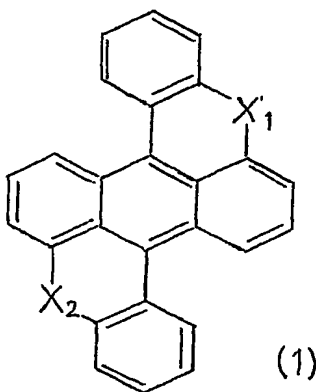
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 征明
(IKEDA, Masaaki) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志
茂3-26-8 日本化薬株式会社 機能化学品開発
研究所内 Tokyo (JP). 倉田 高明 (KURATA, Takaaki)
[JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社 機能化学品開発研究所内 Tokyo (JP).
土田 哲平 (TSUCHIDA, Teppel) [JP/JP]; 〒1150042
東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社
機能化学品開発研究所内 Tokyo (JP). 安達 千波矢
(ADACHI, Chihaya) [JP/JP]; 〒0660012 北海道千歳市
美々758番地65 千歳科学技術大学内 Hokkaido
(JP).(74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒1030027 東京都
中央区日本橋三丁目15番2号 高愛ビル9階 Tokyo
(JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: LIGHT-EMITTING DEVICE, CONDENSED POLYCYCLIC COMPOUND USED THEREIN AND METHOD FOR
PRODUCING SAME

(56) 発明の名称: 発光素子、それに用いる縮合多環系化合物及びその製造方法

(57) Abstract: A device which
emits a light using an electric
energy and in which device an
organic thin film including a
light emission layer is formed
between an anode and a cathode
is characterized by containing at
least a compound which has a basic
skeleton represented by the general
formula (1) or (2) shown below.
By using a condensed polycyclic
compound of the present invention, a
light-emitting device can have a high
color purity, a high luminance, and
a high efficiency.

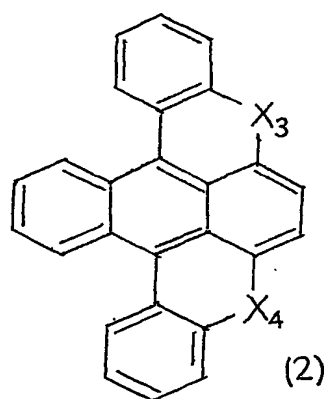
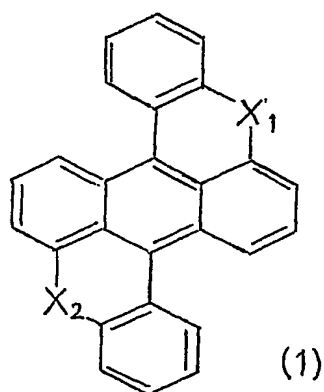
[続葉有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

陽極と陰極の間に発光層を含む有機薄膜が形成された、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子は少なくとも下記一般式（1）又は（2）で表される基本骨格を有する化合物を含有することを特徴とする。本発明の縮合多環系化合物を用いることにより、色純度高く高輝度、高効率の発光素子を提供できる。



明細書

発光素子、それに用いる縮合多環系化合物及びその製造方法

技術分野

本発明は有機化合物の薄膜を有し、通電によって発光する発光素子、それに用いる縮合多環系の化合物及びその製造法に関する。該発光素子は表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能なものである。

背景技術

現在、有機材料を用いた有機エレクトロニクス部品の開発、検討が盛んに行なわれている。このような部品としては、有機エレクトロニクスデバイスとしての有機トランジスタ、有機半導体レーザーや有機太陽電池、有機EL素子などが挙げられる。特に有機EL（発光）素子は高品質の表示素子として期待され、実用化が始まっている。特に低消費電力であり、超薄膜かつ高輝度発光が可能でさらに自己発光のため視認性が高いなどの特徴を有し、次世代ディスプレイや平面光源、発光素子として盛んに研究、応用開発がなされている。

有機材料を利用した有機EL素子の構成は、陰極である金属電極と陽極である透光性の透明電極との間に、互いに積層された有機蛍光体薄膜（発光層）及び正孔輸送層が配された2層構造（シングルヘテロ構造）のもの及び、金属電極と透明電極との間に互いに積層された電子輸送層、発光層及び正孔輸送層が配された3層構造（ダブルヘテロ構造）のもの等が知られている。ここで、正孔輸送層は、陽極から正孔を注入し、輸送する機能と電子をブロックする機能とを有し、又電子輸送層は、陰極から電子を注入し、輸送する機能を有している。また正孔注入層、電子注入層また正孔阻止層などが適宜配された多層構造のものも開発されている。これらは前記2層又は3層構造のものに比して、さらに機能を分離した構造を持っており、それぞれ正孔や電子を注入させやすくする機能また漏れ出る電子や正孔をブロックする機能の強化、効率的な電子と正孔の再結合による高輝度化、耐久性の向上、長寿命化、印加電圧の低下による消費電力の低減などを目的としている。

これら有機材料の薄膜を利用した発光素子において、透明電極の外側にはガラス、プラスチック又は適宜の材料を用いた基板が配されている。金属電極から注入された電子とインジウム錫酸化物（ITO）のような透明電極から注入された正孔が両極に挟まれた有機材料薄膜内で再結合することにより、励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放ち、この光が透明電極及び硝子基板を介して外部に放出される。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、発光させる材料を選ぶことによる多色発光等が特徴である。

イーストマンコダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層兼電子輸送層であるトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体、そして陰極としてのMg:Ag（合金）を順次設けたものである。

現在、フルカラーでディスプレイを作るために青、緑及び赤の発光素子を塗りわけしてそれぞれ作成したデバイスが検討されている。そのなかで低分子化合物を蒸着した緑色発光材料が最も完成度が高く、輝度、耐久性など実用性の高いレベルとなっている。しかし赤色発光材料と青色発光材料においては開発が遅れており、特に赤色発光材料において耐久性に優れ十分な輝度と色純度特性を示すものがないことが問題となっている。また、マルチカラーのディスプレイを作成するために、比較的高効率の橙色の素子が作られているが、効率は十分ではなく、材料も高価であるのが現状である。さらに素子の劣化等の問題から、白色発光を利用した素子の開発も盛んに行われている。この白色発光材料においても耐久性に優れ十分な輝度と十分な色純度特性を示すものがないことが問題となっている。

赤色発光材料としては、ビス（ジイソプロピルフェニル）ペリレンなどのペリレン系、ポルフィリン系、ユーロピウム錯体、ジュロリジン置換スチリル化合物（例えば特開2001-43974号公報参照）などが挙げられる。また、ドーピングという方法では、ホスト材料の中に微量の赤色蛍光化合物をドーパントとして含有させて、発光色（発光の波長）を所望の色に変化させている。ここで、ホスト材料としては、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体を始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ビス（10-ベンゾキノリノラト）ベリリウム錯体、ジアリールプタジエン誘導体、スチルベン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ペリノン誘導体などがあげられる。ドーパントとして4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（DCM）、金属フタロシアニン（MgPc、AlPcClなど）

化合物、スクアリリウム化合物、クマリン系化合物(例えば特開平10-060427号公報参照)、ピオラントロン化合物、ナイルレッド、5-シアノピロメテン- BF_4 錯体(例えば特開平11-176572号公報参照)等の赤色蛍光化合物が挙げられ、これらを前記ホスト材料中にドーピングすることによって赤色発光させている。

しかし、従来技術に用いられるこれら発光材料(ホスト材料及びドーパント材料)には、発光効率が低く高い輝度を得られないものや、ドーピングしても色純度が悪くオレンジがかった発光しか得られないものや、耐久性が低く素子寿命の短いものが多く、色純度と輝度の両立したものが少ないことが大きな問題であった。またオレンジ色発光素子においても効率が十分でない現状がある。更にはバックライト等として用いるための白色素子も高い輝度で発光効率が高く、寿命が長く、色純度が良好なものが無いのが現状である。

一方、斯かる発光素子は一般的に陽極としてはガラスや高分子の基板に透明電極を設けたものが使用されており、通常この上に正孔注入層、正孔輸送層などが形成されている。これらITOなどの透明電極の仕事関数は一般的に正孔輸送層との差が大きくエネルギーレベルが合わないことや、ITOと正孔輸送層との密着性に欠けるため、正孔輸送層の結晶化が起こってしまったり、印加電圧が高くなるため効率が低下したり、駆動時の不安定性の原因になったりしていた。近年は逆にトップエミッション構造のように最後にITOなどの透明電極を形成する方法も検討されているが、同様に効率の低下などが問題となっている。

正孔注入層の材料としては、例えばフタロシアニン誘導体の特開昭57-51781号公報、特開昭63-295695号公報及び特開平8-199161号公報に記載されている。その他、チオフェン誘導体(特開平5-94877号公報参照)、芳香族アミン誘導体(特開平8-269445号公報参照)、ヒドラゾン誘導体(特開平4-320483号公報参照)などの低分子及びポリチオフェン、ポリアニリン、ポリチエニレンビニレン、ポリフェニレンビニレン(特開平4-145192号公報参照)などの高分子が報告されている。

しかしまだ長時間駆動時の安定性や寿命、また発光輝度、発光効率などが問題点として挙げられている。これらの問題を克服する為には成膜性が良好であり、量産に適した安価で十分な性能を有する材料を開発することが重要な課題として挙げられる。特に正孔注入材料としてフタロシアニン誘導体を用いたものなどは比較的良好であるとして多用されているが、その注入効率は十分でなく、その素子の発光効率の更なる向上が求められてい

る。またこのフタロシアニン誘導体は青色の顔料として用いられおり、赤色の発光を吸収してしまうことで発光色が変化し、さらにその発光効率を下げってしまうという問題があった。またその他の低分子系の正孔注入材料を使用してもガラス転移点や融点が低いために耐熱性が悪く、安定性に劣るという問題、高分子系では湿式の製膜法で薄膜を形成するが、均一な特性を有した膜を作るのが困難で、寿命が短いなどの問題点があった。特に内部量子効率の高い、燐光デバイスが最近注目を浴びているが、この効率の向上の為に安定な正孔注入層用材料の開発が必要となっている。

さらに、本発明記載の縮合多環系化合物(例えば E. Clar, W. Kelly, D. G. Stewart, J. W. Wright, J. Chem. Soc., (1956), 2652; 時田、新井、大岡、西 日本化学会誌, 1989, (5), 876; J. Photopolym. Sci. Technol., 11, 41 (1998); 時田、新井、戸谷、西, 日本化学会誌, 1988, (5), 814; 時田、菅、戸谷、西 日本化学会誌, 1988, (1), 97; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, Vol. 246, 119; R. SCHMIDT, W. DREWS, H. -D. BRAUER, Journal of Photochemistry, 18(1982), 365; Daisuke Goma, Masao Ken, Sumio Tokita, journal of Photopolymer Science and Technology, 14, 2(2001), 239 参照)はこれまで特定の光を照射したり、熱を加えることによりその色が変わるフォトクロミック材料としての検討などが詳しくなされているが、まだ有機エレクトロニクス部品への展開は殆どなく、またその誘導体の種類も限られており、新たな材料の開発が望まれていた。

また、後記一般式(8)又は(9)で示される基本骨格を有する化合物を閉環して、後記一般式(1)又は(2)で示される基本骨格を有する化合物を得る方法としては、無水塩化アルミニウム-食塩中で熔融閉環させる方法(例えば、E. Clar, W. Kelly, D. G. Stewart, J. W. Wright, J. Chem. Soc., (1956), 2652)、無水塩化アルミニウム-食塩-ハイドロキノン中で熔融閉環させる方法(例えば、特開平6-56777号公報及び時田、新井、戸谷、西、日本化学会誌, 1988, (5), 814; R. SCHMIDT, W. DREWS, H. -D. BRAUER Journal of Photochemistry, 18(1982), 365; Daisuke Goma, Masao Ken, Sumio Tokita journal of Photopolymer Science and Technology, 14, 2(2001), 239 参照)等が報告されている。しかしこれらの方法は、共に無溶媒で反応させるため作業性が悪く、かつ副生成物として一般式(1)又は(2)の塩化物を生成するため工業的な方法とはいえなかった。

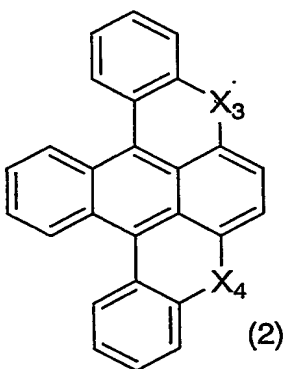
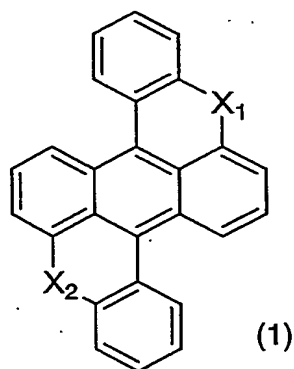
発明の開示

本発明者らは、特定の縮合多環系化合物を発光素子用の材料、特に発光材料として用いることにより前記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させたものである。

従って、本発明は、発光効率の高い橙色～赤色発光が可能な発光素子及び白色発光用素子のための発光材料（ホスト材料及びドーピング材料）及び高輝度かつ高い色純度の発光が可能な発光素子を提供するもので、本発明による発光素子は低電圧での素子駆動が可能であり、発光効率が高く、実用的な安定性、寿命を有するものである。また本発明で提供する新規な縮合多環系化合物は有機エレクトロニクス材料、特に有機EL材料として有用なものである。

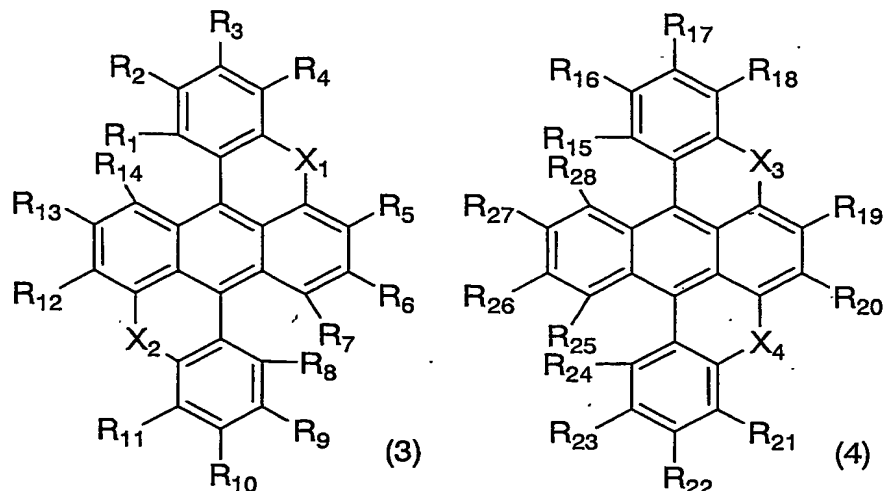
より詳しくは本発明は、

1. 陽極と陰極の間に、1層又は複数層の有機薄膜が形成された、電気エネルギーにより発光する素子であって、前記有機薄膜が下記一般式（1）又は（2）



（式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は NR_{2g} を表す。 R_{2g} は水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基を表す。）で表される基本骨格を有する化合物を含有することを特徴とする発光素子、

2. 一般式（1）又は（2）で表される基本骨格を有する化合物が下記一般式（3）又は（4）



(式中、X₁、X₂、X₃及びX₄は一般式(1)及び(2)におけるのと同じ意味を表す。又、R₁～R₂₈はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。一般式(3)のR₁～R₁₄とR₂₉及び一般式(4)のR₁₅～R₂₉で表される置換基は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い)

で表される化合物である上記第1項に記載の発光素子。

3. 一般式(3)又は(4)においてX₁、X₂、X₃及びX₄が酸素原子又は硫黄原子である上記第2項に記載の発光素子。

4. 一般式(3)又は(4)においてR₁～R₄、R₈～R₁₁、R₁₅～R₁₈、R₂₁～R₂₄の近接する基同士が互いに連結して置換基を有しても良い環を形成している上記第2項又は第3項に記載の発光素子。

5. 一般式(3)又は(4)におけるR₁とR₂及び／又はR₃とR₄及び／又はR₈とR₉及び／又はR₁₀とR₁₁及び／又はR₁₅とR₁₆及び／又はR₁₇とR₁₈及び／又はR₂₁とR₂₂及び／又はR₂₃とR₂₄が互いに連結して置換基を有しても良い芳香環を形成している上記第2項～第4項のいずれか一項に記載の発光素子。

6. 一般式(3)又は(4)におけるR₁～R₂₉で表される置換基が置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素残基又は置換もしくは未置換の芳香族残基である上記第2項～第5項のいずれか一項に記載の発光素子。

7. 一般式(3)及び(4)において $R_1 \sim R_{29}$ で表される置換基がハロゲン原子又はハロゲン原子を有する芳香族残基又はハロゲン原子を有する脂肪族炭化水素残基である上記第2項～第6項のいずれか一項に記載の発光素子。

8. ハロゲン原子が臭素原子又はフッ素原子であることを特徴とする上記第7項に記載の発光素子。

9. 一般式(3)で表される化合物の X_1 及び X_2 はそれぞれ独立に酸素原子又は硫黄原子; R_1 はH、F、 CH_3 、Ph又は CF_3 を; R_2 はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 $t-C_4H_9$ 、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、 OCH_3 、OPh、F、Cl、Br、I、CN、 $N(CH_3)_2$ 、CHO、COOH、 $COOCH_3$ 、COOPh、COPh又は CF_3 を; R_3 はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 $t-C_4H_9$ 、 OCH_3 、OPh、 NO_2 、OH、F、 CF_3 、 C_2F_5 又はPhを; R_4 はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 $t-C_4H_9$ 、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、 OCH_3 、OPh、F、Cl、Br、I、CN、 $N(CH_3)_2$ 、CHO、COOH、 $COOCH_3$ 、COOPh、COPh又は CF_3 を; R_8 はH、F、 CH_3 、Ph又は CF_3 を; R_9 はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 $t-C_4H_9$ 、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、 OCH_3 、OPh、F、Cl、Br、I、CN、 $N(CH_3)_2$ 、CHO、COOH、 $COOCH_3$ 、COOPh、COPh又は CF_3 を; R_{10} はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 $t-C_4H_9$ 、 OCH_3 、OPh、 NO_2 、OH、F、 CF_3 、 C_2F_5 又はPhを; R_{11} はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 $t-C_4H_9$ 、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、 OCH_3 、OPh、F、Cl、Br、I、CN、 $N(CH_3)_2$ 、CHO、COOH、 $COOCH_3$ 、COOPh、COPh又は CF_3 であり、 $R_5 \sim R_7$ 及び $R_{12} \sim R_{14}$ はHである上記第2項～第8項のいずれか一項に記載の発光素子(ここでPhはフェニル基を、MPhは4-メチルフェニル基を、Npはナフチル基を、Thは2-チエニル基を、Pyは2-ピリジル基を、Cyはシクロヘキシル基をそれぞれ示す)。

10. 有機薄膜が少なくとも正孔輸送層と発光層との積層構造を有する上記第2項～第9項のいずれか一項に記載の発光素子。

11. 陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極の順で積層されていることを特徴とする上記第1項～第10項のいずれか一項に記載の発光素子。

12. 陽極と陰極の間に少なくとも正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層が積層されていることを特徴とする上記第1項～第11項のいずれか一項に記載の発光素子。

13. 一般式(1)又は(2)で表される基本骨格を有する化合物を発光層における発光材料のホストとして含むことを特徴とする上記第1項～第12項のいずれか一項に記載の発光素子。

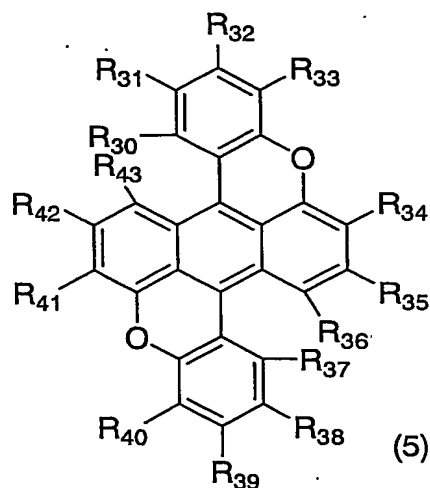
14. 一般式(1)又は(2)で表される基本骨格を有する化合物を発光層におけるドープメントとして含むことを特徴とする上記第1項～第13項のいずれか一項に記載の発光素子。

15. 青色～緑色の発光材料を併用することにより白色発光させることを特徴とする上記第1項～第14項のいずれか一項に記載の発光素子。

16. 上記第12項に記載の正孔注入層に前記一般式(1)又は(2)で表される基本骨格を有する化合物を含有することを特徴とする上記第1項～第15項のいずれか一項に記載の発光素子。

17. マトリクス及び／又はセグメント方式によって表示するディスプレイであることを特徴とする上記第1項～第16項のいずれか一項に記載の発光素子。

18. 一般式(5)



(式中、 $R_{30} \sim R_{43}$ は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；置換基として芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有していてもよいアルキル基；置換基として芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有していてもよい芳香族残基であり、かつ、 $R_{30} \sim R_{43}$ のうち少なくとも1つは芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換

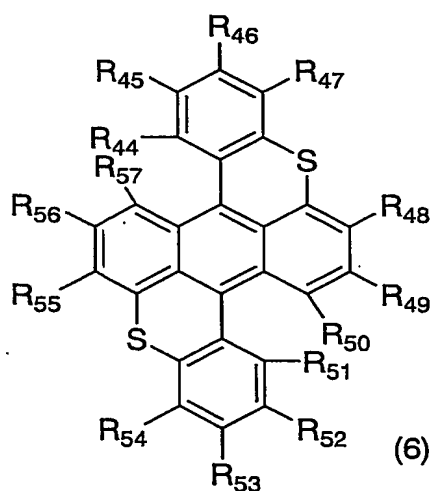
されていてもよい芳香族残基、又はハロゲン原子である。 $R_{30} \sim R_{43}$ は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有してもよい環を形成しても良い、ただし、その場合、 R_{30} と R_{31} 及び R_{37} と R_{38} 、又は R_{32} と R_{33} 及び R_{39} と R_{40} が連結して非置換ベンゼン環を形成しかつ、 $R_{30} \sim R_{43}$ のうち環を形成していないものはいずれも水素原子である場合を除く)

で表される縮合多環系化合物。

19. $R_{30} \sim R_{43}$ のうち2個以上が置換基として芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有していてもよい芳香族残基又はハロゲン原子である上記第18項に記載の縮合多環系化合物

20. 一般式(5)で表される化合物の置換基がそれぞれ、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} は水素原子； R_{30} 、 R_{37} は水素原子、ハロゲン原子、C1～C4アルキル基； R_{31} 、 R_{33} 、 R_{38} 、 R_{40} は水素原子、ハロゲン原子、芳香族残基、チエニル基、C1～C4アルキル基； R_{32} 、 R_{39} は水素原子、ハロゲン原子、C1～C4アルキル基である上記第18項又は第19項に記載の縮合多環系化合物。

21. 一般式(6)



(式中、 $R_{44} \sim R_{57}$ は、それぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基であり、かつ $R_{44} \sim R_{57}$ のうち少なくとも1つが芳香族残基、芳

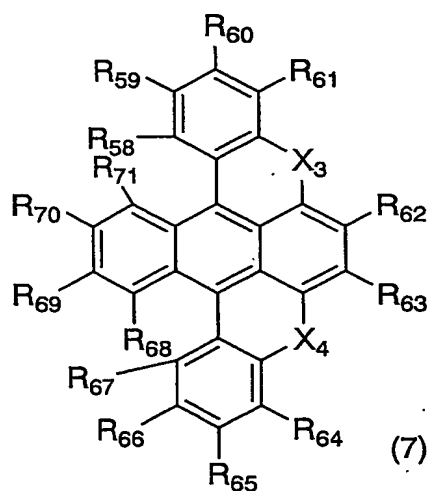
香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基；又はハロゲン原子である。又、 $R_{44} \sim R_{57}$ は近接する基同志が互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い)

で表される縮合多環系化合物。

22. $R_{44} \sim R_{57}$ のうちの2個以上が芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基；又はハロゲン原子である上記第21項に記載の縮合多環系化合物。

23. 一般式(6)で表される化合物の置換基がそれぞれ R_{48} 、 R_{49} 、 R_{50} 、 R_{55} 、 R_{56} 、 R_{57} は水素原子； R_{44} 、 R_{51} は水素原子、ハロゲン原子、C1～C4アルキル基； R_{45} 、 R_{47} 、 R_{52} 、 R_{54} は水素原子、ハロゲン原子、芳香族残基、チエニル基、C1～C4アルキル基； R_{46} 、 R_{53} は水素原子、ハロゲン原子、C1～C4アルキル基である上記第21項又は第22項に記載の縮合多環系化合物。

24. 下記一般式(7)

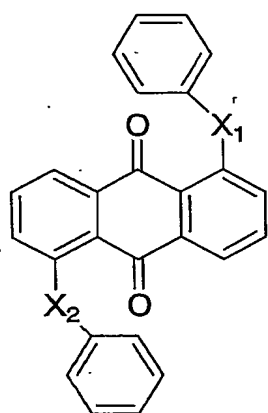


(式中、 X_3 及び X_4 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は NR_{72} を表す。 R_{72} は水素原子、置換基としてアルキル基、アルキルオキシ基、芳香族残基、芳香族オキシ基又はハロゲン原子を有していてもよい、脂肪族炭化水素残基又は芳香族残基を表す。 $R_{58} \sim R_{71}$ は、水素原子；ハロゲン原子；芳香族残基、芳香族オキシ基、

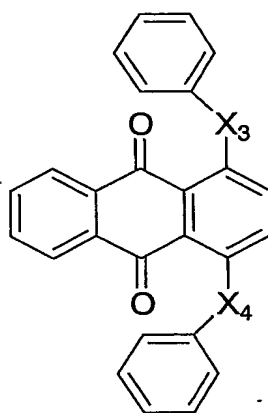
アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換していてもよいアルキル基；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換していてもよい芳香族残基を表し、かつ $R_{58} \sim R_{71}$ の内、少なくとも一つがハロゲン原子；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基を示す。また、 $R_{58} \sim R_{72}$ の置換基は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。）

で示される縮合多環系化合物。

25. 下記一般式（8）及び（9）



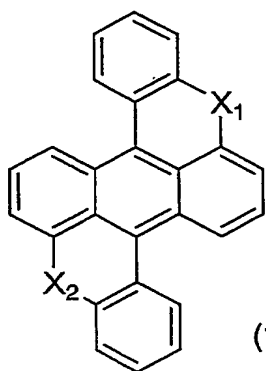
(8)



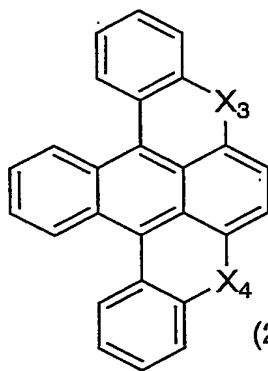
(9)

（式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は前記と同じ意味を表す。）

で示される基本骨格を有する化合物を、スルホン酸系化合物の存在下閉環することを特徴とする下記一般式（1）及び（2）



(1)



(2)

で示される基本骨格を有する縮合多環系化合物の製造方法。

26. スルホン酸系化合物が硫酸、置換基を有しても良いアルキルスルホン酸、置換基を有しても良い芳香族スルホン酸である上記第25項に記載の製造方法、に関する。

図面の簡単な説明

図1及び図2は本発明の発光素子の層構成の例を示す模式的断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の発光素子、化合物及びその製法を詳細に説明する。

本発明は陽極と陰極の間に、正孔輸送層及び電子輸送層などを含む有機薄膜が形成された電気エネルギーにより発光する素子であって、少なくとも前記一般式(1)又は(2)で表される基本骨格を有する化合物を含有することを特徴とする。

本発明における式(1)及び(2)で表される基本骨格を有する化合物について説明する。式(1)及び(2)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は NR_{29} を表す。 R_{29} は水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基を表す。尚、一般式(1)及び(2)で表される基本骨格を有する化合物は置換基を有してもよく、さらに置換基同士が結合して環を形成していてもよい。一般式(1)で表される基本骨格を有する化合物としては例えば、後記一般式(3)で示される化合物を挙げることができ、一般式(2)で表される基本骨格を有する化合物としては例えば、一般式(4)で表される化合物を挙げることができる。

本発明における一般式(3)及び(4)で表される化合物について詳細に説明する。

一般式(3)及び(4)における X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は NR_{29} を表し、各々同一でも異なってもよい。好ましくは酸素原子、硫黄原子又は NR_{29} であり、更に好ましくは酸素原子又は硫黄原子である。 R_{29} は水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基を表す。 R_{29} の置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基は、以下に述べる $R_1 \sim R_{28}$ で挙げられる置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基と同じである。

$R_1 \sim R_{28}$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、該置換基は近接する基同志が互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。 $R_1 \sim R_{28}$ で表される置換基としては特に制限はないが置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、置換基を有してもよい芳香族残基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ニトロ基、アシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、置換基を有してもよい芳香族オキシ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルデヒド基、アルコキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基等が挙げられる。このなかでも置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、置換基を有してもよい芳香族残基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシ基、置換基を有してもよい芳香族オキシ基等が好ましい。さらに好ましくは置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、置換基を有してもよい芳香族残基、ニトロ基、ハロゲン原子、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシ基等が挙げられ、これらの中で置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基及びハロゲン原子は更にこのましい。最も好ましくは置換基を有してもよい芳香族残基であり、該芳香族基の中では置換基を有してもよいフェニル基がよい。 $R_1 \sim R_{28}$ の中、複数個が置換基を有してもよい芳香族残基、特に置換基を有してもよいフェニル基のときの化合物はより好ましい。

置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基としては置換基を有してもよい飽和又は不飽和の直鎖、分岐又は環状の脂肪族炭化水素残基が挙げられ、炭素数は1～20が好ましい。飽和又は不飽和の直鎖、分岐の脂肪族炭化水素残基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、アリル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-ステアリル基、*n*-ブテニル基などである。環状の脂肪族炭化水素残基として例えば炭素数3乃至12のシクロアルキル基、例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基などが挙げられる。これらの脂肪族炭化水素残基は上記の置換基(アルキル基を除く)でさらに置換されていてもよい。好ましい該脂肪族炭化水素残基は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基である。これら脂肪族炭化水素残基上の置換基として好ましいものは例えばハロゲン原子、好ましくはクロル原子、臭素原子、フッ素原子、特に好ましくはフッ素原子、又は置換基を有してもよい芳香族基、好ましくは置換基を有してもよいフェニル基などを挙げることができる。

置換基を有してもよい芳香族残基としては、置換又は非置換の異項原子を1～3含んでもよい5～6員環の芳香族残基、若しくは該5～6員環が複数、好ましくは2～5個縮合環として連結した芳香族残基などが挙げられる。異項原子としては酸素原子、窒素原子、硫黄原子などが挙げられ、窒素原子が好ましい。具体的にはフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、ベンゾピレニル基などの芳香族炭化水素残基やピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、キノリル基、イソキノリル基、ピロリル基、インドレニル基、イミダゾリル基、カルバゾリル基、チエニル基、フリル基などの芳香族複素環残基、またこれらに置換基を有するベンゾキノリル基、アントラキノリル基、ピラニル基、ピリドニル基のようなものが挙げられる。好ましくはフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、チエニル基などの基が挙げられる。特にフェニル基、ナフチル基が好ましい。なお、芳香族オキシ基等における「芳香族」は芳香族残基と同じ意味で使用される。

アシル基としては例えば炭素数1乃至10のアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1乃至4のアルキルカルボニル基で具体的にはアセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。

ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられる。好ましくはフッ素、塩素、臭素原子が挙げられ、さらに好ましくはフッ素、臭素原子が挙げられる。置換もしくは非置換アミノ基としてはアミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジ芳香族アミノ基等が挙げられ、モノ又はジメチルアミノ基、モノ又はジエチルアミノ基、モノ又はジプロピルアミノ基、モノ又はジフェニルアミノ基、又はベンジルアミノ基等の置換基を有してもよいモノ又はジC1～C6アルキル基が挙げられ、該アルキル基上の置換基としては先に述べた脂肪族炭化水素残基上の置換基を挙げることができ、フェニル基又はハロゲン原子などが好ましい。

アルコキシ基としては、例えば(C1～C10)アルコキシ基等が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の(C1～C4)アルコキシ基等が好ましい。

アルコキシアルキル基としては、例えば(C1～C10)アルコキシ(C1～C10)アルキル基等が挙げられる。

芳香族オキシ基としては、例えば異項原子を1～3個含んでもよいC1～C20の芳香族オキシ基を挙げることができ、例えばフェノキシ基、ナフチルオキシ基等の(C6～C10)芳香族炭化水素オキシ基やピリジルオキシ基、キノリルオキシ基、チオフェン

オキシ等の異項原子を1～2含む5～10員の複素環オキシ基が挙げられる。アルコキシカルボニル基としては例えば(C1～C10)アルコキシカルボニル基等が挙げられる。

置換基を有してもよい芳香族オキシカルボニル基としてはハロゲン原子等で置換されていてもよいフェノキシカルボニル基等が挙げられる。

置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基における置換基としては、特に制限はないが前述の $R_1 \sim R_{28}$ で挙げた基が挙げられ、好ましくは置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、より好ましくは置換基を有してもよいC1～C4アルキル基又は置換基を有してもよい芳香族残基、より好ましくは置換基を有してもよいフェニル基及びハロゲン原子が挙げられる。

これら $R_1 \sim R_{28}$ 及び R_{29} で表される置換基として最も好ましい基をまとめると、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基及びハロゲン原子が挙げられる。置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基としては、非置換C1～C6の低級アルキル基又は、ハロゲン置換又はアルコキシ置換低級アルキル基が好ましい。置換基を有してもよい芳香族残基としてはフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ピリジノ基、チエニル基、フリル基、及び置換基として脂肪族炭化水素残基、芳香族残基及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有するこれらの基が好ましい。この脂肪族炭化水素残基としては、C1～C6の低級アルキル基が、芳香族残基としてはフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ピリジノ基、チエニル基、フリル基が、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素原子がそれぞれ好ましい。

上記した置換基の数は1～14個であるが、1～6個が好ましく、更に好ましくは2～4個である。該置換基としては一般式(3)においては、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_8 \sim R_{11}$ が好ましい。一般式(4)においては、 $R_{15} \sim R_{18}$ 及び $R_{21} \sim R_{24}$ が好ましい。特に一般式(3)においては、 R_2 、 R_4 、 R_9 、 R_{11} が好ましく、一般式(4)においては、 R_{16} 、 R_{18} 、 R_{21} 、 R_{23} が好ましい。

また前記一般式(3)の $R_1 \sim R_{14}$ と R_{29} 及び一般式(4)の $R_{15} \sim R_{29}$ の置換基は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有してもよい環を形成していてもよい。この場合、骨格におけるこれらの基が置換するベンゼン環に、該形成された環が縮合環等として増環される。増環された環は骨格のベンゼン環を含めて通常2～4個の環からなっており、好ましくは2～3個の環からなっている。通常増環される環は窒素原子、酸素原子又は硫黄原子などの異項原子1～3個含んでもよい5～6員の炭化水素環若しくは複素環が好

ましい。好ましい化合物はベンゼン環又はナフタレン環が増環された化合物であり、より好ましくはベンゼン環が増環された化合物である。

環を形成している好ましい場合としては、一般式(3)の $R_1 \sim R_4$ 、 $R_8 \sim R_{11}$ の近接する基どうしが互いに連結し、環を形成している場合及び一般式(4)の $R_{15} \sim R_{18}$ 、 $R_{21} \sim R_{24}$ の近接する基どうしが互いに連結し、環を形成している場合である。さらに好ましい場合としては、一般式(3)の R_1 と R_2 及び／又は R_3 と R_4 及び／又は R_8 と R_9 及び／又は R_{10} と R_{11} が互いに連結して置換基を有しても良い芳香環を形成している場合及び一般式(4)の R_{15} と R_{16} 及び／又は R_{17} と R_{18} 及び／又は R_{21} と R_{22} 及び／又は R_{23} と R_{24} が互いに連結して置換基を有しても良い芳香環を形成している場合である。前記で形成される置換基を有しても良い環としてはベンゼン環やナフタレン環、フェナントレン環などの芳香族炭化水素環、シクロヘキサン環、シクロブタン環、シクロペンタン環などの脂肪族炭化水素環、ピリジン環、キノリン環、ピラン環、アザビシクロヘキサン環、インドール環、チアゾール環などの複素環などが挙げられる。好ましくはベンゼン環、ナフタレン環などの芳香族炭化水素環が挙げられ、特に好ましくはベンゼン環が挙げられる。またさらにここで形成された環が近接する置換基と結合して環を形成していてもよい。この場合の近接する基とは直ぐ隣の炭素原子が有する置換基だけでなく、立体的に結合しえる置換基であってもよい。また、上記の近接する置換基から形成された環上における有しても良い置換基としては、特に制限は無く、前述の $R_1 \sim R_{29}$ における水素以外の基があげられ、好ましくはハロゲン原子、フェニル基、アルキル基（好ましくはC1～C4アルキル基）、C1～C4アルコキシカルボニル基などが挙げられる。

なお、一般式(3)において、好ましいものは、 $R_1 \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つが芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基、又はハロゲン原子である場合の化合物、又は $R_1 \sim R_{14}$ の近接する基どうしが互いに連結して置換基を有する環を形成している場合の化合物である。

一般式(3)の好ましい置換基の組み合わせは、

R_1 と R_8 がそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい(C1～C6)アルキル基、(C1～C4)アルキル基で置換されていてもよいフェニル基であり、好ましくは水素原子であり、

R_2 、 R_4 、 R_9 及び R_{11} がそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい(C1～C6)アルキル基、(C1～C4)アルキル基で置換されていてもよいフェ

ニル基、ナフチル基、フェノキシ基、(C 1～C 4) アルコキシ基、チエニル基、ピリジル基、シクロヘキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、モノまたはジ(C 1—C 4) アルキル基、カルボキシ基、アルデヒド基、(C 1～C 4) アルコキシカルボニル基、フェニルカルボニル基又はフェノキシカルボニル基であり、好ましくは水素原子、(C 1～C 4) アルキル基、フェニル基又はハロゲン原子であり、

R_3 と R_{10} がそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい(C 1～C 6) アルキル基、(C 1～C 4) アルキル基で置換されていてもよいフェニル基、フェノキシ基、(C 1～C 4) アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、好ましくは水素原子又はフェニル基であり、

X_1 及び X_2 が酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は NR_{29} であり、 R_{29} が水素原子、置換基としてハロゲン原子又はフェニル基を有してもよい(C 1～C 6) アルキル基、置換基として(C 1～C 4) アルキル基又はフェニル基を有してもよいフェニル基であり、好ましくは X_1 及び X_2 が酸素原子又は硫黄原子であり、

$R_1 \sim R_{14}$ の上記以外の基はいずれも水素原子である場合である。

より好ましい化合物は $R_1 \sim R_{14}$ の中、1～4個、好ましくは2～4個、更に好ましくは3～4個が置換基を有してもよいフェニル基、(C 1～C 6) アルキル基又はハロゲン原子であり、その他のものが水素原子である場合である。

また、上記の近接する置換基が、環を形成している場合の好ましい化合物としては、形成している環がベンゼン環である化合物(ベンゼン環が増環された化合物)が挙げられ、より好ましくは R_1 と R_2 、及び R_8 と R_9 がそれぞれベンゼン環を形成している場合、又は R_3 と R_4 、及び R_{10} と R_{11} がそれぞれベンゼン環を形成している場合である。この場合、これらの置換している骨格のベンゼン環と共にナフタレン環が形成される。該ナフタレン環は置換基としてハロゲン原子、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、チエニル基、C 1～C 4 アルキル基等の基で置換されていても良い。該置換基は R_1 と R_2 、及び R_8 と R_9 がそれぞれベンゼン環を形成している場合は R_4 又は／及び R_{11} として置換するのが好ましく、 R_3 と R_4 、及び R_{10} と R_{11} がそれぞれベンゼン環を形成している場合は R_2 又は／及び R_9 として置換するのが好ましい。2つの置換基が連結されて形成されているベンゼン環上の有してもよい置換基としてはハロゲン原子、C 1～C 4 アルコキシカルボニル基、C 1～C 4 アルキル基、フェニル基等が挙げられる。これ以外の基については前記隣接する置換基が環を形成していない場合と同じである。

なお、この項での用語等の説明については、特に断りのある場合を除き、他の一般式においても適用されるものである。

一般式(4)の好ましい置換基の組み合わせは、基本的には一般式(3)の場合と同じであり、上記一般式(3)の場合における $R_1 \sim R_{14}$ を、それぞれ対応する $R_{15} \sim R_{28}$ で置き換えて、読めばよい。

次に本発明の縮合多環系化合物(5)について詳細に説明する。

式(5)において、 $R_{30} \sim R_{43}$ は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；置換基として芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基；置換基として芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有してもよい芳香族残基であり、 $R_{30} \sim R_{43}$ のうち少なくとも1つが芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基、又はハロゲン原子である。 $R_{30} \sim R_{43}$ は近接する基同志が互いに連結して置換基を有する環を形成しても良い(但し、 $R_{30} \sim R_{43}$ の近接する基同志が環を形成している場合、環の形成に関与しない基のいずれもが水素原子原子である場合は除く)。

ここで、アルキル基としては、直鎖、分岐又は環状のアルキル基が挙げられ、炭素数は1～20が好ましい。例えば直鎖又は分岐のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ステアリル基などが挙げられる。環状のアルキル基として例えば炭素数3乃至12のシクロアルキル基、例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基などが挙げられる。さらに好ましいアルキル基は、炭素数1～6のアルキル基である。これらのアルキル基はさらに芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子などで置換されていてもよい。

置換基を有してもよい芳香族残基は、 $R_1 \sim R_{29}$ の項で述べたのと同じである。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられ、フッ素、塩素、臭素原子が好ましい。

立体障害が高い化合物は、後述する有機薄膜を形成する際にきれいな膜を得ることが出来る傾向に有るため、一般式(5)の化合物はある程度多くの芳香族残基で置換されていることが好ましい。

上記した置換基の数は1～14個であるが、1～6個が好ましく、更に好ましくは2～4個である。該置換基としては $R_{30} \sim R_{33}$ 及び $R_{37} \sim R_{40}$ が好ましく、特に R_{31} 、 R_{33} 、 R_{38} 、 R_{40} が好ましい。

また前記一般式(5)において $R_{30} \sim R_{43}$ はそれぞれ近接する基どうしが互いに連結して置換基を有する環を形成していても良い。環を形成している、好ましい場合としては $R_{30} \sim R_{33}$ 、 $R_{37} \sim R_{40}$ の近接する基どうしが互いに連結して環を形成している場合が挙げられ、さらに好ましくは R_{30} と R_{31} 及び／又は R_{32} と R_{33} 及び／又は R_{37} と R_{38} 及び／又は R_{39} と R_{40} が互いに連結して置換基を有する芳香環を形成している場合である。この場合の近接する基とは直ぐ隣の炭素原子が有する置換基だけでなく、立体的に結合しえる置換基同志が結合してもよい。置換基を有する環の置換基としては、前述の置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良い芳香族残基又はハロゲン原子が挙げられる。

前記置換基を有してもよい環(置換基の連結により形成されている置換基を有してもよい環)としては、一般式(3)及び(4)の項で述べたものが挙げられ、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環が挙げられる。特に好ましくはベンゼン環が挙げられ、該環は置換基を有していてもよい。置換基としては、先に述べた置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基、及びハロゲン原子が挙げられる。

この化合物は新規化合物であり、ハロゲン原子や置換されていてもよい芳香族残基を有する場合、融点やガラス転位点(Tg点)の上昇が見られ、耐熱性が向上するので有機エレクトロニクス材料、特に有機EL素子用の材料により好適に使用できる。

次に本発明の縮合多環系化合物(6)について詳細に説明する。

一般式(6)において、 $R_{44} \sim R_{57}$ は、それぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；芳香族基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基であり、 $R_{44} \sim R_{57}$ のうち少なくとも1つが芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基；芳香族基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；又はハロゲン原子である。又、 $R_{44} \sim R_{57}$ は近接する基同志が互いに連結して置換基を有してもよい環を形成しても良い。

ここで、アルキル基及び芳香族残基としては、 $R_{30} \sim R_{43}$ の置換基の項で述べたアルキル基及び芳香族残基と同である。置換基を有してもよい芳香族残基としては、 $R_1 \sim R_{29}$

の項で述べたのと同である。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられ、好ましくはフッ素、塩素、臭素原子が挙げられる。

この化合物の場合、立体障害が高い化合物は、特に後述する有機薄膜を形成する際にきれいな膜を得ることが出来る傾向に有るため、芳香族残基、好ましくは複数の芳香族残基で置換されていることが好ましい。上記した一般式(6)における置換基の数は1~14個であるが、1~6個が好ましく、更に好ましくは2~4個である。該置換基としては $R_{44} \sim R_{47}$ 及び $R_{51} \sim R_{54}$ が好ましく、特に R_{45} 、 R_{47} 、 R_{52} 、 R_{54} が好ましい。

また前記一般式(6)の縮合多環系化合物において、 $R_{44} \sim R_{57}$ はそれぞれ近接する基同志が互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。好ましくは $R_{44} \sim R_{47}$ 、 $R_{51} \sim R_{54}$ の近接する基同志が互いに連結して環を形成している場合、さらに好ましくは R_{44} と R_{45} 及び／又は R_{46} と R_{47} 及び／又は R_{51} と R_{52} 及び／又は R_{53} と R_{54} が互いに連結して置換基を有しても良い芳香環を形成している場合である。この場合の近接する基とは直ぐ隣の炭素原子が有する置換基だけでなく、立体的に結合しえる置換基どうし結合してもよい。置換基を有しても良い環の置換基としては、特に制限は無いが、前述の置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良い芳香族残基又はハロゲン原子などの置換基が挙げられる。

前記置換基を有しても良い環としては一般式(3)及び(4)について述べたものと同様で、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環が挙げられ、特に好ましくはベンゼン環が挙げられる。これらはさらに他の置換基を有しても良い。該置換基としては先に述べた置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有しても良い芳香族残基及びハロゲン原子が挙げられる。

この化合物は新規化合物であり、ハロゲン原子や置換されていても良い脂肪族炭化水素残基、置換されていても良い芳香族残基を有することで融点やTg点の上昇が見られ耐熱性に優れている。そのため有機エレクトロニクス材料、特に有機EL素子用の材料に好適に使用できる。

次に本発明の縮合多環系化合物(7)について詳細に説明する。

一般式(7)において、 X_3 及び X_4 、 $R_{58} \sim R_{71}$ 等は、基本的には前記一般式(3)及び(4)における X_3 及び X_4 、 $R_1 \sim R_{28}$ の項での説明がそのまま適用される。その場合、前記 $R_{15} \sim R_{28}$ はそれぞれ対応する $R_{58} \sim R_{71}$ で置き換えては読めばよい。念のため、好ましいものについて以下説明する。

式(7)における X_3 及び X_4 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は NR_{72} を表す。 R_{72} は水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、芳香族基、芳香族オキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基又は芳香族残基を表す。 $R_{58} \sim R_{71}$ は、水素原子；ハロゲン原子；置換基として、芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有していてもよいアルキル基；置換基として、芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有していてもよい芳香族残基を表し、かつ $R_{58} \sim R_{71}$ の内、少なくとも一つがハロゲン原子；置換基として、芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有していてもよいアルキル基；置換基として、芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有していてもよい芳香族残基を示す。また、 $R_{58} \sim R_{72}$ で表される置換基は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。この場合、 $R_{58} \sim R_{71}$ の内、該環を形成していない置換基、若しくは該形成された環の有してもよい置換基、のいずれか少なくとも一つがハロゲン原子；置換基として、芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有していてもよいアルキル基；又は、置換基として、芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有していてもよい芳香族残基を示す化合物は好ましい新規化合物である。

ここで、アルキル基及び芳香族残基としては、 $R_{30} \sim R_{43}$ の置換基の項で述べたアルキル基及び芳香族残基と同じである。置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、置換基を有してもよい芳香族残基としては $R_1 \sim R_{28}$ で述べたものと同じである。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子が挙げられる。

また前記一般式(7)において $R_{58} \sim R_{72}$ はそれぞれ近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。好ましくは $R_{58} \sim R_{61}$ 、 $R_{64} \sim R_{67}$ の近接する基どうしが互いに連結して環を形成している場合であり、さらに好ましくは R_{58} と R_{59} 及び／又は R_{60} と R_{61} 及び／又は R_{64} と R_{65} 及び／又は R_{66} と R_{67} が互いに連結して置換基を有しても良い芳香環を形成している場合である。この場合の近接する基とは直ぐ隣の炭素原子が有する置換基だけでなく、立体的に結合しえる置換基どうし結合してもよい。置換基を有しても良い環の置換基としては、特に制限は無いが、前述の置換基を

有しても良いアルキル基、置換基を有しても良い芳香族残基又はハロゲン原子などの置換基が挙げられる。

前記置換基を有しても良い環としては一般式(5)で挙げたものと同じである。

なお、一般式(5)～(7)における好ましい置換基の組み合わせは一般式(3)において述べたものと基本的に同様であり、その場合、それぞれ対応する置換基で読み替えるものとする。

次に化合物の製造方法について説明する。

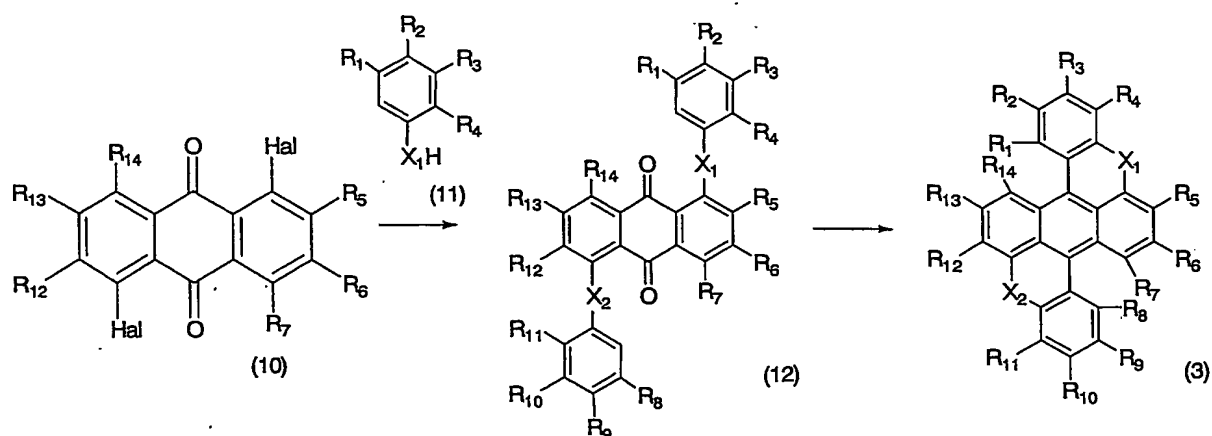
上記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)の化合物は前記 J. Chem. Soc., (1956), 2652; 日本化学会誌, 1989, (5), 876; J. Photopolym. Sci. Technol., 11, 41 (1998); 日本化学会誌, 1988, (1), 97; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, Vol. 246, 119 などに記されている方法若しくはそれに準じて製造できる。また、後記本発明による製造方法によっても製造することができる。

例えば1, 5-ジクロロアントラキノン(一般式(3))などのジハロゲン化アントラキノン誘導体(10) 1質量部に対して、フェノールやチオフェノールなどの誘導体(11)の2質量部を反応させ、下記一般式(12)を得る。(式(10)、式(11)及び式(12)において、R1～R14は式(3)におけるのと同じ意味を有する。)

中間体(12)を得る為の反応について説明をする。まずフェノールやチオフェノール等の誘導体(11)の反応性を向上させる為、トルエン中で水酸化カリウムと反応させることにより、フェノールやチオフェノールなどの誘導体(11)のカリウム塩を調製する。続いて得られたカリウム塩を、例えば銅粉の存在下、例えばジメチルホルムアミド(DMF)やN-メチルピロリドン(NMP)等の極性溶媒中でハロゲン化アントラキノン誘導体(10)と反応させることにより、中間体(12)が得られる。この時の反応温度は80～200℃、反応時間は1～8時間程度である。

得られた中間体(12)を塩化アルミニウム-塩化ナトリウムの熔融塩中、閉環反応を行うことにより式(3)の化合物が製造できる。このときの反応温度は110℃～150℃、反応時間は0.5～6時間程度である。

(一般式(4)の場合はジハロゲン化アントラキノン誘導体として1, 4-ジクロロアントラキノンなどを用いて同様な方法で製造できる。)



(上記において、式(10)、式(11)及び式(12)式において、R₁～R₁₄は式(3)におけるのと同じ意味を有する。)

また、本発明の製造方法によって製造することもでき、それによって作業性がよく高純度に式(1)及び(2)の化合物が得られる。

以下に本発明の製造方法を説明する。

本発明の製造方法は、前記一般式(8)及び(9)の基本骨格を有する化合物を、スルホン酸系化合物の存在下に閉環し、一般式(1)及び(2)の基本骨格を有する化合物を製造するもので、具体的には例えば、一般式(3)及び(4)の化合物を製造するのに適している。

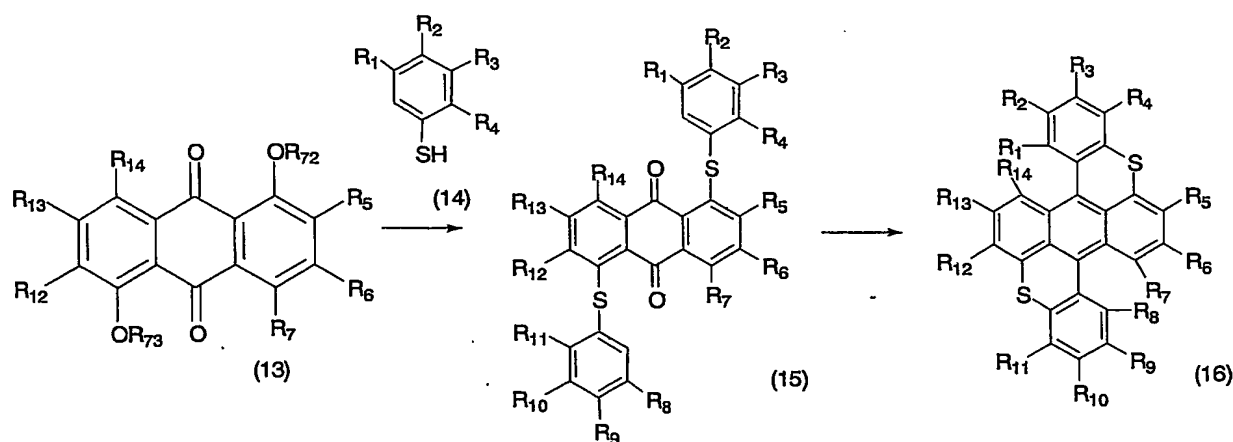
本発明の製造方法に用いることのできるスルホン酸系化合物としては、常温(25℃)で固体状のものでも使用できるが、常温で液体状のものの方が取扱いが容易で好ましい。具体的には、例えば硫酸、又はメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホンなどのアルキルスルホン酸(好ましくは、ハロゲン置換されていても良いC1～C4アルキルスルホン酸)及びベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸などのアリールスルホン酸類(好ましくは、C1～C4アルキル置換されていても良いベンゼンスルホン酸)が挙げられる。好ましくは硫酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸である。特に好ましくは硫酸、メタンスルホン酸である。これらは単独あるいは混合して用いることができる。これらスルホン酸の量は前記式(1)及び(2)の化合物1質量部に対して通常0.1～100質量部、好ましくは2～30質量部である。

本発明の製造方法において、反応助剤を使用しても良いし、その他の反応溶剤を混合して用いても良い。用いる反応助剤としては、例えば五酸化二リン、フッ化水素、ポリリン酸、

モレキュラーシーブなど閉環反応を促進するものが挙げられる。これら反応助剤を使用する場合はスルホン酸系化合物 1 質量部に対し通常 0.001～1 質量部、より好ましくは 0.05～0.2 質量部である。また用いる反応溶剤としては、例えば水、及び酢酸、蟻酸、りん酸等の有機酸、メタノール、エチルセルソルブなどのプロトン性溶媒類、又は無水酢酸、ジメチルイミダゾリン (DMI)、ジメチルホルムアミド (DMF) などの非プロトン性極性溶媒類、又はヘキサン、デカン、シクロヘキサン、デカリンなどの炭化水素類、及びベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族系溶媒類が挙げられる。好ましくは水、酢酸、燐酸、トルエン、キシレン、無水酢酸であり、さらに好ましくは酢酸、燐酸、無水酢酸である。これら反応溶剤を使用する場合はスルホン酸系化合物 1 質量部に対して通常 0.1～100 質量部、より好ましくは 0.5～10 質量部である。

本発明の製造方法において、反応温度は通常 $-20 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $90 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $110 \sim 160^{\circ}\text{C}$ で、反応時間は通常 0.5～6 時間程度である。本反応は常圧又は減圧下で行うことができる。反応が完結したら、必要に応じて水、アルコール等の溶液で希釈後、ろ過を行い目的物を分離する。その後必要に応じて溶剤等で洗浄し、目的の化合物が得られる。必要に応じてシリカゲルクロマトグラフィー、再結晶等で精製することにより純度を向上させることができる。

またチオフェノール系化合物の中間体 (15) は上記の方法以外にも、次のような方法によっても製造することができる。



(上記において、式(13)、式(15)及び式(16)において、 $R_1 \sim R_{14}$ は式(3)におけるのと同じ意味を有する。又、 R_{72} 及び R_{73} はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよい芳香族残基である。)

この方法は、一般式(13)で表されるアントラキノン化合物を、塩基の存在下、チオフェノール誘導体(14)と反応させることにより、一般式(15)で表される中間体を製造する方法である。

上記の製造方法において、用いることができる塩基としては、カセイソーダ、カセイカリ、消石灰、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、ピリジン、ナトリウムエトキサイド、ジアザビスクロウンデセン(DBU)、ピペラジン、ピペリジンなどの有機塩が挙げられる。好ましくはカセイソーダ、カセイカリ、消石灰、水酸化ナトリウムなどの無機塩が挙げられ、特に好ましくはカセイソーダ、カセイカリである。これらは単独あるいは混合して用いることができる。これら塩基の使用量は、化合物(13)1質量部に対して通常0.1~100質量部、好ましくは0.3~4質量部である。

上記の製造方法においては、溶剤を用いても良い。該溶剤の具体例としては、例えばDMI、DMF、NMPなどの非プロトン性極性溶媒類、又はヘキサン、デカン、シクロヘキサン、デカリンなどの炭化水素類、及びベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族系溶媒類が挙げられる。好ましくはDMF、DMI、トルエンである。これらは単独あるいは混合して用いることができる。これら溶剤の使用量は化合物(13)1質量部に対して通常1~100質量部、好ましくは5~20質量部である。

上記の製造方法において、反応温度は通常-20~250℃、好ましくは80~130℃で、反応時間は通常0.5~6時間程度である。窒素やアルゴンなどの雰囲気下に、反応を行うことも好ましい。反応が完結したら、必要に応じて水、アルコール等の溶媒で希釈後、ろ過を行い目的物を分離する。その後必要に応じて溶剤等で洗浄し、式(15)の中間体を得られる。必要に応じてシリカゲルクロマトグラフィー、再結晶などで精製することにより純度を向上させることができる。

またこの置換基を有した一般式(3)及び(4)化合物は基本骨格を製造した後で、置換反応を行なうことにより製造することもできる。例えばJ. Photopolym. Sci. Technol., 11, 41 (1998)に記されているような方法に準じて式(1)で示される基本骨格を有する化合物をニトロ化し、ニトロ基を有する化合物を得、さらに還元しアミノ基を有する化合

物が得られ、これに置換反応を行って置換アミノ基を有する化合物を得ることができ、又、基本骨格を製造したあとハロゲン化やスルホン化した後、さらに置換反応を行なうことで目的の化合物を得ることも出来る。

次に本発明における化合物の好適な具体例を示す。

まず一般式(3)に示した化合物の好適な具体例として、下記構造式のものが挙げられる。まず以下に $R_5 \sim R_7$ 及び $R_{12} \sim R_{14}$ が水素原子で、 X_1 及び X_2 が酸素原子である一般式(17)の例を表1に挙げる。ここでフェニル基をPh、4-メチルフェニル基を4MPH、ナフチル基をNp、2-チエニル基をTh、2-ピリジル基をPy、シクロヘキシル基をCyと示す。

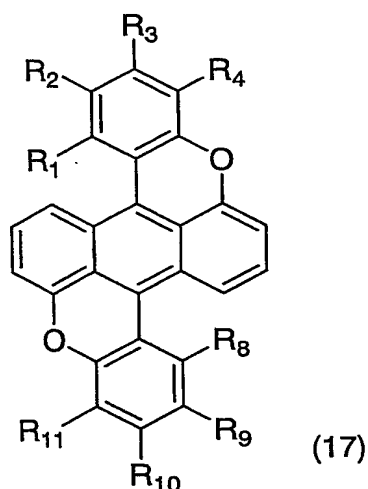


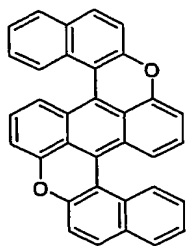
表 1

| 化合物 No. | R_1 | R_2 | R_3 | R_4 | R_8 | R_9 | R_{10} | R_{11} |
|------------|-----------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| 1 | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 2 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H |
| 3 | H | C ₂ H ₅ | H | H | H | C ₂ H ₅ | H | H |
| 4 | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ |
| 5 | H | H | C ₂ H ₅ | H | H | H | C ₂ H ₅ | H |
| 6 | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H |
| 7 | H | t-C ₄ H ₉ | H | H | H | t-C ₄ H ₉ | H | H |
| 8 | H | CH ₃ | H | H | H | H | H | H |
| 9 | H | Ph | H | H | H | Ph | H | H |

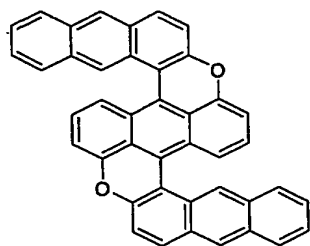
| | | | | | | | | |
|----|-----------------|----------------------------------|--------------------------|----|-----------------|----------------------------------|--------------------------|----|
| 10 | H | H | H | Ph | H | H | H | Ph |
| 11 | H | H | Ph | H | H | H | Ph | H |
| 12 | H | Np | H | H | H | Np | H | H |
| 13 | H | H | H | Np | H | H | H | Np |
| 14 | H | H | $t\text{-C}_4\text{H}_9$ | H | H | H | $t\text{-C}_4\text{H}_9$ | H |
| 15 | H | OPh | H | H | H | OPh | H | H |
| 16 | H | H | OPh | H | H | H | OPh | H |
| 17 | H | OCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | H | H |
| 18 | H | H | OCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | H |
| 19 | H | Th | H | H | H | Th | H | H |
| 20 | H | Py | H | H | H | Py | H | H |
| 21 | H | CH ₃ | H | H | H | Cy | H | H |
| 22 | H | CH ₃ | H | H | H | Ph | H | H |
| 23 | Ph | H | H | H | H | H | Ph | H |
| 24 | H | Py | H | H | H | H | H | H |
| 25 | H | Cl | H | H | H | Cl | H | H |
| 26 | H | I | H | H | H | I | H | H |
| 27 | H | CN | H | H | H | CN | H | H |
| 28 | H | H | NO ₂ | H | H | H | NO ₂ | H |
| 29 | H | H | OH | H | H | H | OH | H |
| 30 | H | N(CH ₃) ₂ | H | H | H | N(CH ₃) ₂ | H | H |
| 31 | H | COOH | H | H | H | H | H | H |
| 32 | H | CHO | H | H | H | H | H | H |
| 33 | H | COOCH ₃ | H | H | H | COOCH ₃ | H | H |
| 34 | H | 4MPH | H | H | H | 4MPH | H | H |
| 35 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H |
| 36 | H | COPh | H | H | H | COPh | H | H |
| 37 | H | COOPh | H | H | H | COOPh | H | H |
| 38 | F | F | F | H | F | F | F | H |
| 39 | H | Ph | H | Ph | H | Ph | H | Ph |
| 40 | H | F | H | H | H | F | H | H |
| 41 | H | H | H | F | H | H | H | F |
| 42 | H | F | H | F | H | F | H | F |
| 43 | H | Br | H | H | H | Br | H | H |
| 44 | H | Br | H | Br | H | Br | H | Br |
| 45 | H | H | H | Br | H | H | H | Br |

| | | | | | | | | |
|----|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| 46 | H | I | H | F | H | I | H | F |
| 47 | H | CF ₃ | H | H | H | CF ₃ | H | H |
| 48 | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ |
| 49 | H | H | C ₂ F ₅ | H | H | H | C ₂ F ₅ | H |
| 50 | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H |

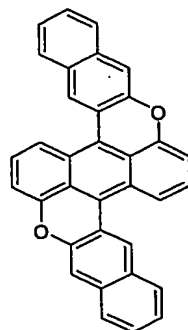
一般式 (17) (X₁ 及び X₂ が酸素原子) のその他の化合物例を以下に列挙する。



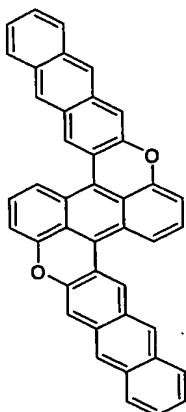
No.51



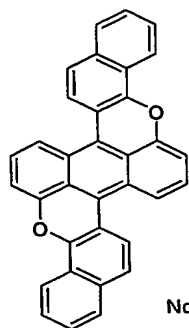
No.52



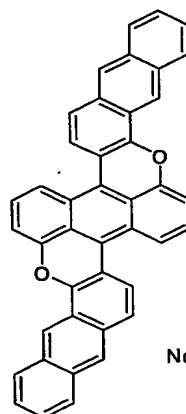
No.53



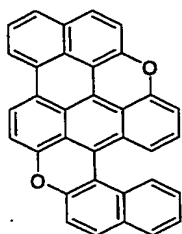
No.54



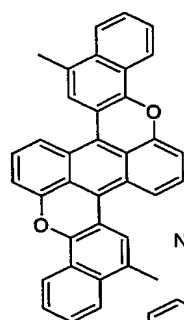
No.55



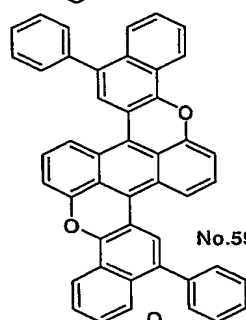
No.56



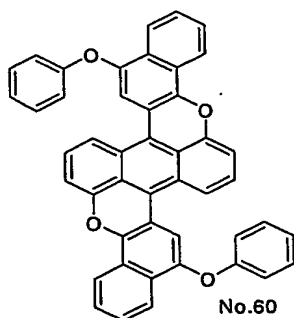
No.57



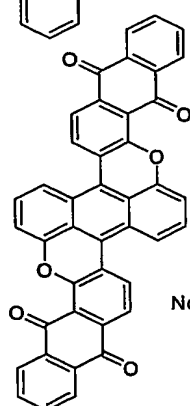
No.58



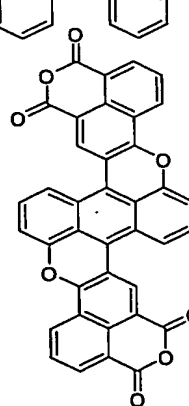
No.59



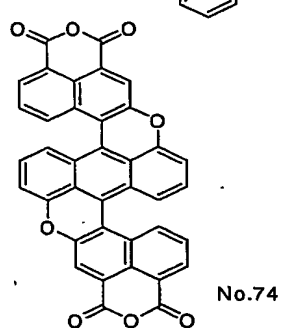
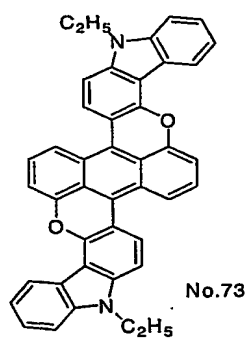
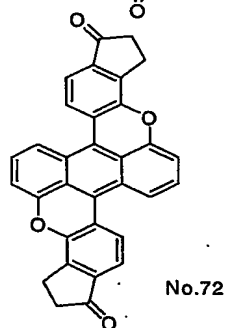
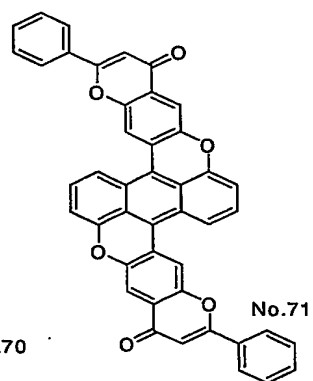
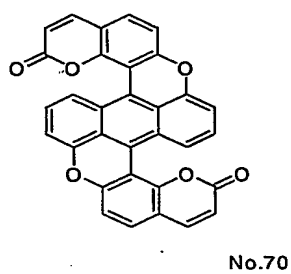
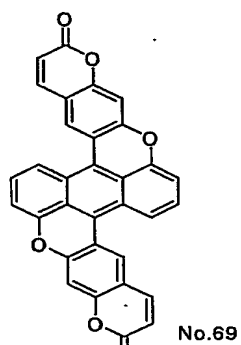
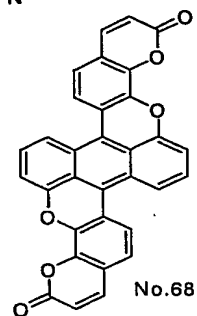
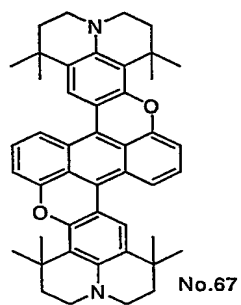
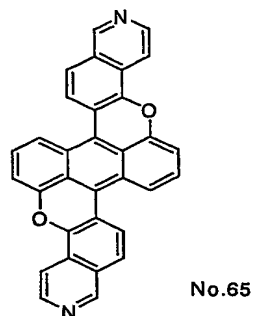
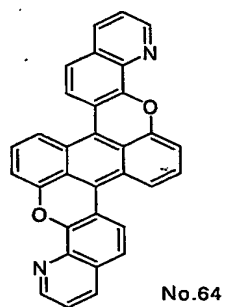
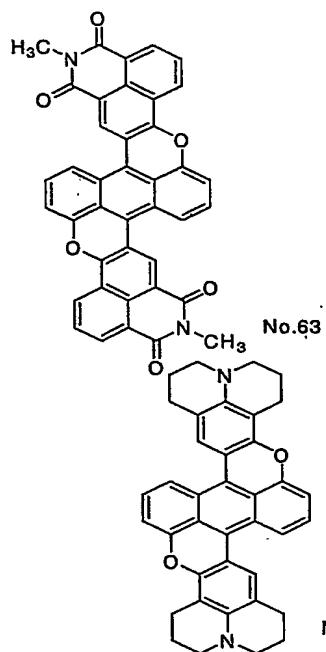
No.60

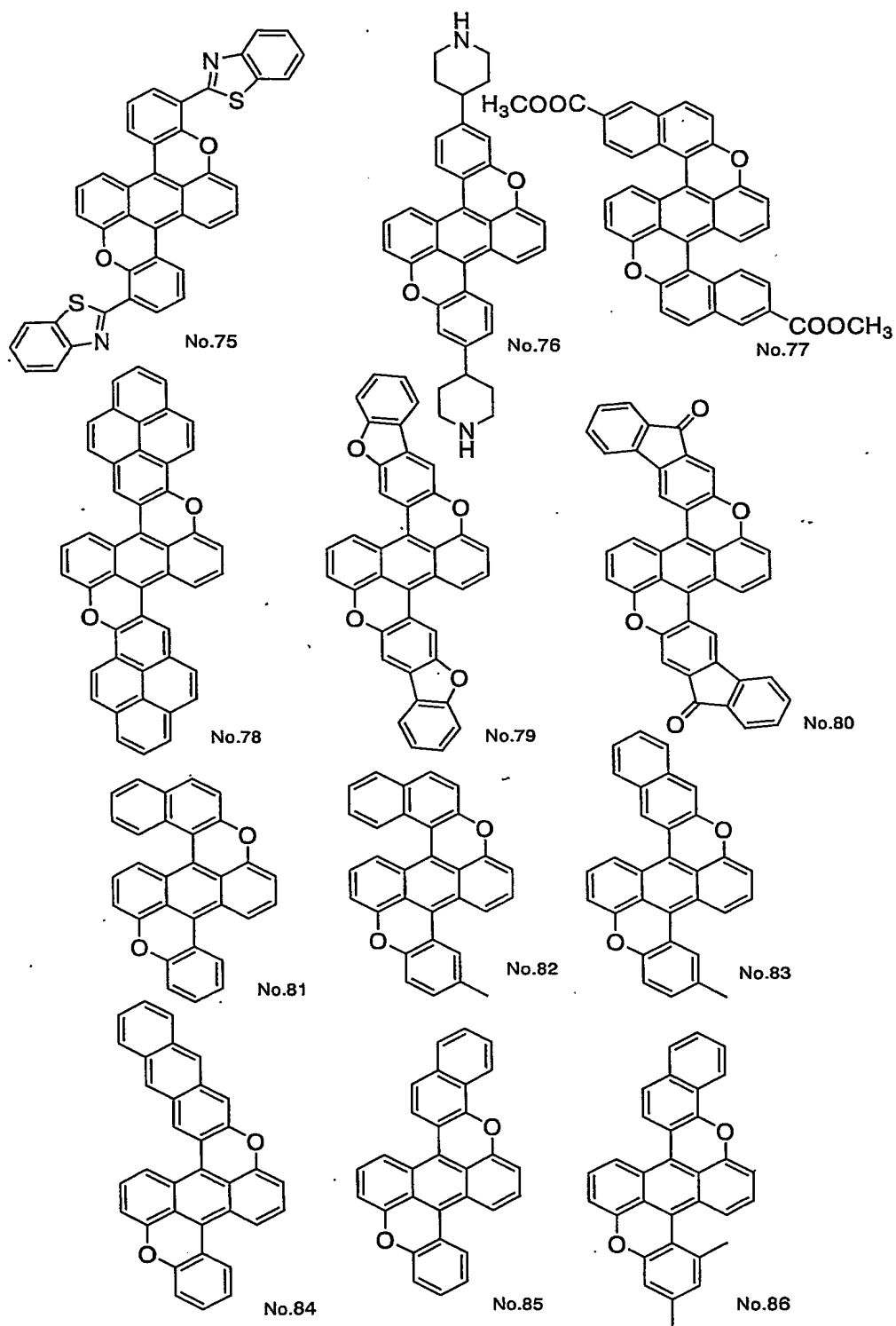


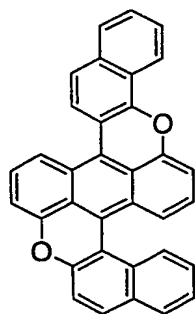
No.61



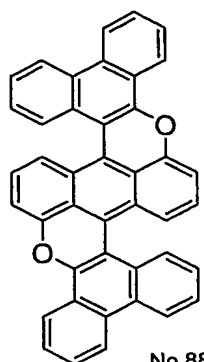
No.62



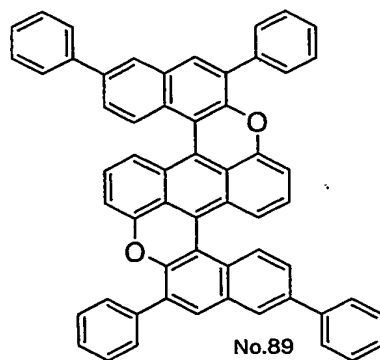




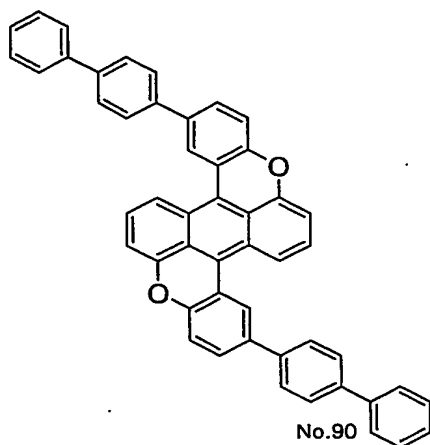
No.87



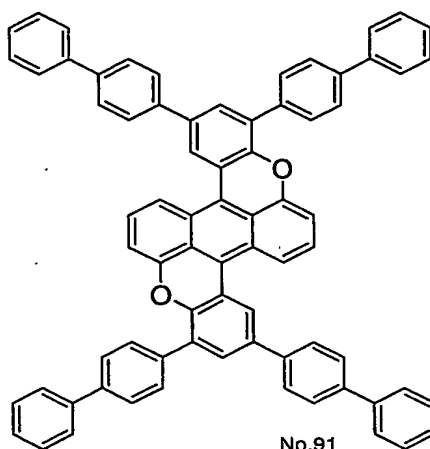
No.88



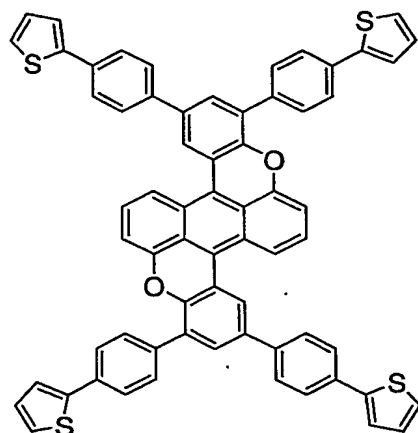
No.89



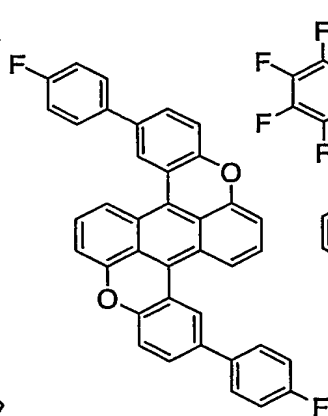
No.90



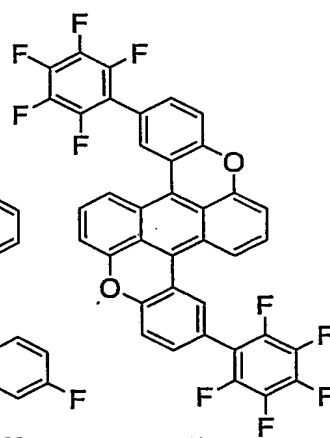
No.91



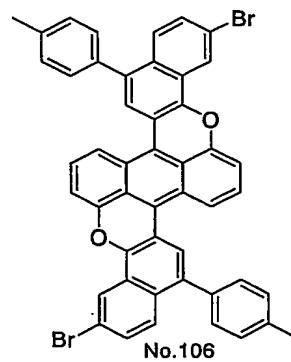
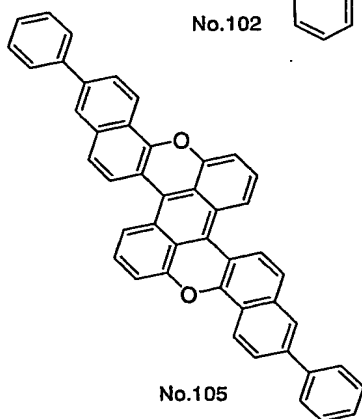
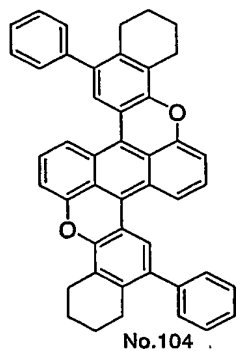
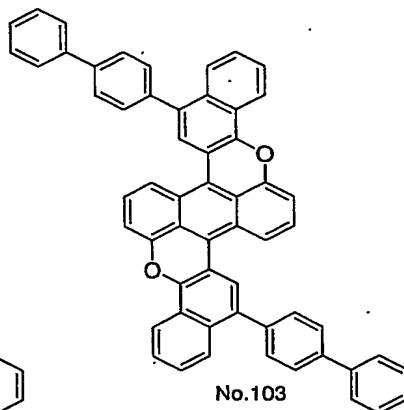
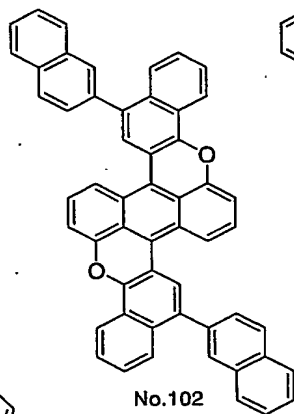
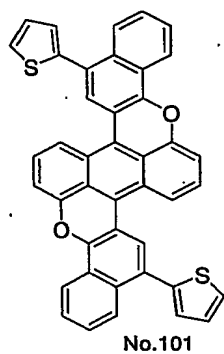
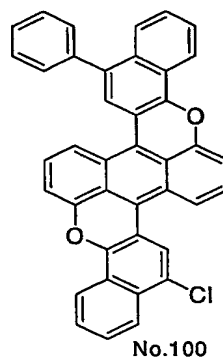
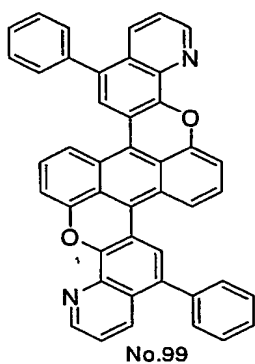
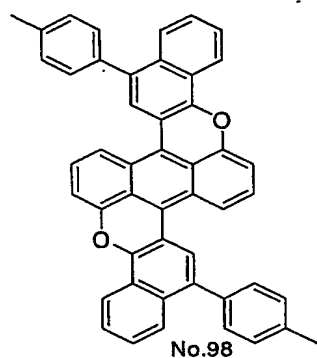
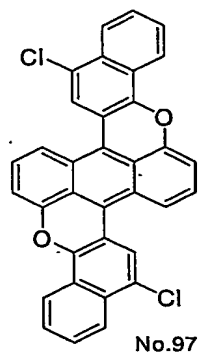
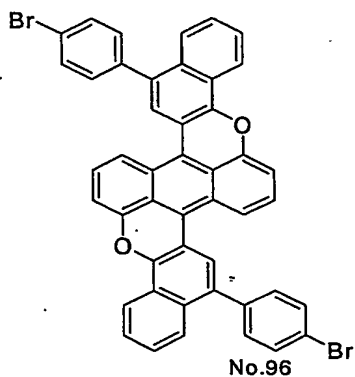
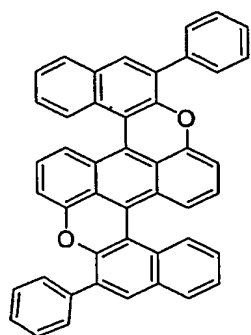
No.92

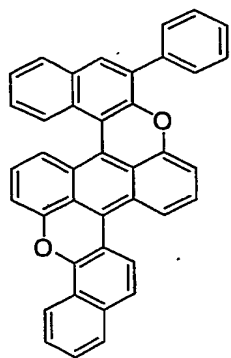


No.93

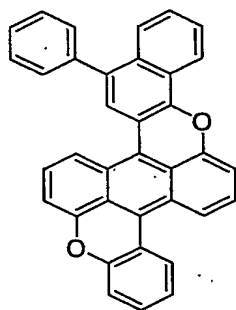


No.94

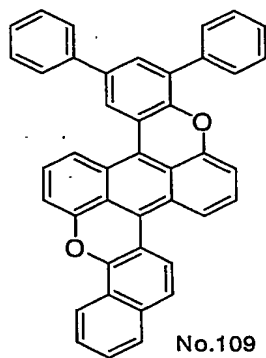




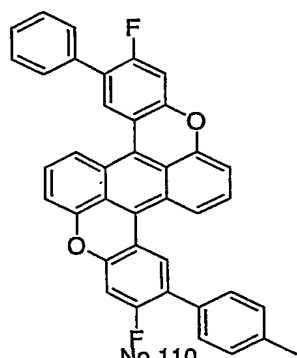
No.107



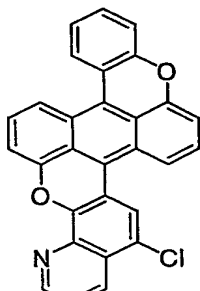
No.108



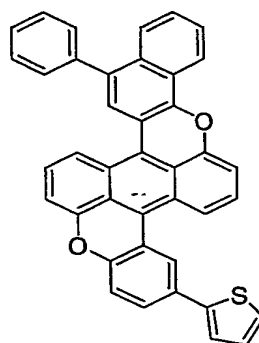
No.109



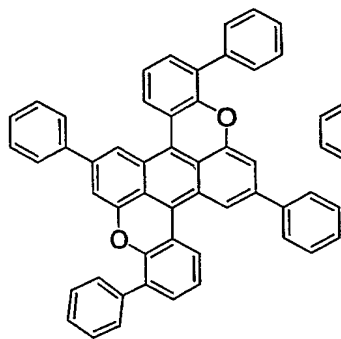
No.110



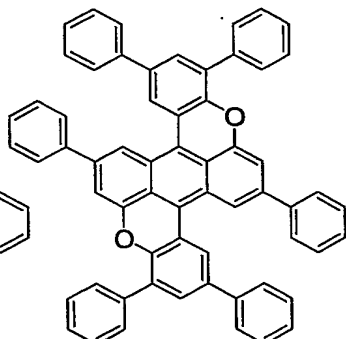
No.111



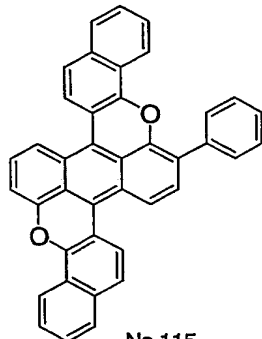
No.112



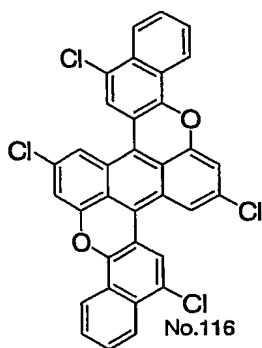
No.113



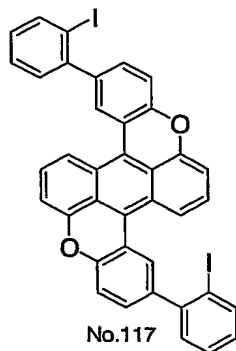
No.114



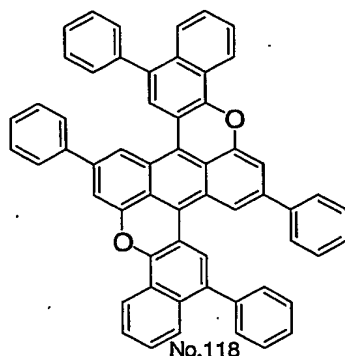
No.115



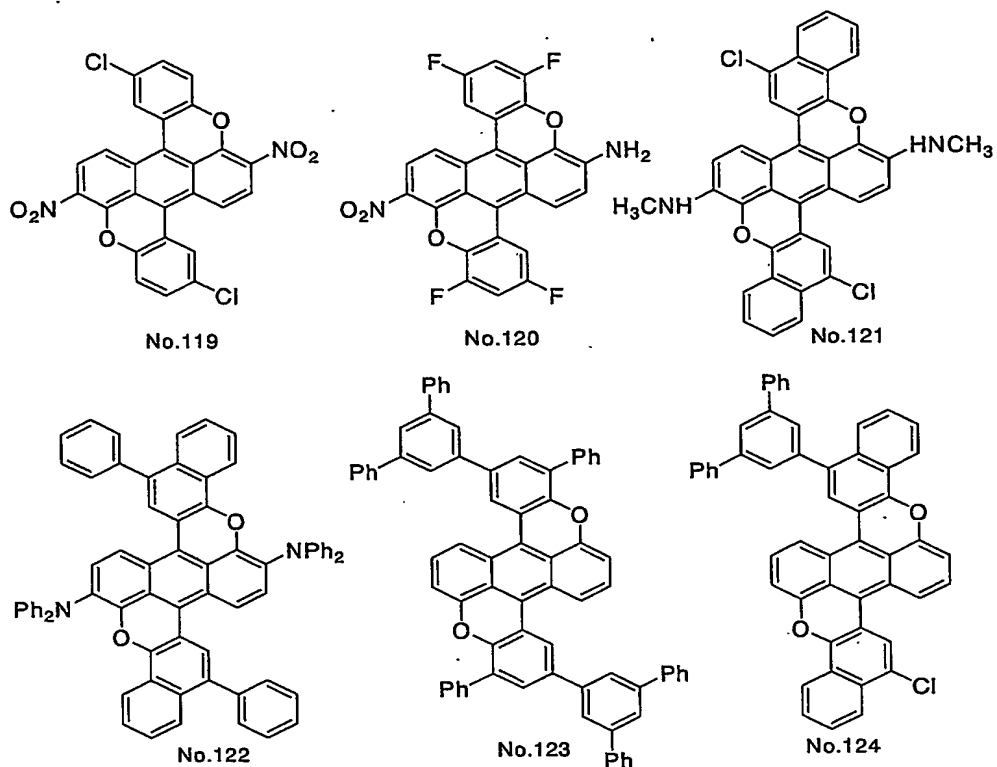
No.116



No.117



No.118



以下に一般式(3)において、 $R_5 \sim R_7$ 及び $R_{12} \sim R_{14}$ が水素原子で、 X_1 及び X_2 が硫黄原子である一般式(18)の例を表2に挙げる。表2中の記号は表1におけると同じ意味を示す。

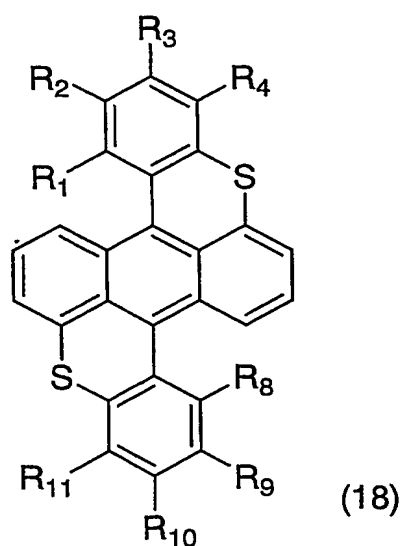
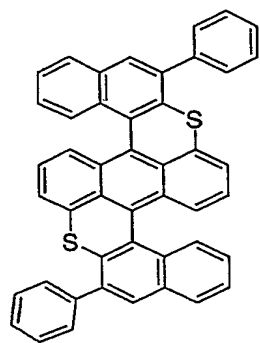


表 2

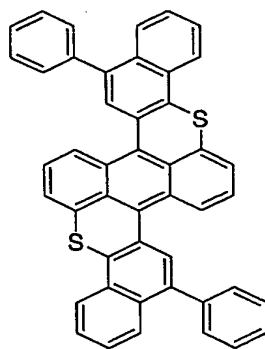
| 化合物 No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | R ₁₀ | R ₁₁ |
|------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| 125 | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 126 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H |
| 127 | H | C ₂ H ₅ | H | H | H | C ₂ H ₅ | H | H |
| 128 | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ |
| 129 | H | H | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ |
| 130 | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H |
| 131 | H | t-C ₄ H ₉ | H | H | H | t-C ₄ H ₉ | H | H |
| 132 | H | CH ₃ | H | H | H | H | H | H |
| 133 | H | Ph | H | H | H | Ph | H | H |
| 134 | H | H | H | Ph | H | H | H | Ph |
| 135 | H | H | Ph | H | H | H | Ph | H |
| 136 | H | Np | H | H | H | Np | H | H |
| 137 | H | H | H | Np | H | H | H | Np |
| 138 | H | H | t-C ₄ H ₉ | H | H | H | t-C ₄ H ₉ | H |
| 139 | H | OPh | H | H | H | OPh | H | H |
| 140 | H | H | OPh | H | H | H | OPh | H |
| 141 | H | OCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | H | H |
| 142 | H | H | OCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | H |
| 143 | H | Th | H | H | H | Th | H | H |
| 144 | H | Py | H | H | H | Py | H | H |
| 145 | H | CH ₃ | H | H | H | Cy | H | H |
| 146 | H | CH ₃ | H | H | H | Ph | H | H |
| 147 | Ph | H | H | H | H | H | Ph | H |
| 148 | H | Py | H | H | H | H | H | H |
| 149 | H | Cl | H | H | H | Cl | H | H |
| 150 | H | I | H | H | H | I | H | H |
| 151 | H | CN | H | H | H | CN | H | H |
| 152 | H | H | NO ₂ | H | H | H | NO ₂ | H |
| 153 | H | H | OH | H | H | H | OH | H |
| 154 | H | N(CH ₃) ₂ | H | H | H | N(CH ₃) ₂ | H | H |
| 155 | H | COOH | H | H | H | H | H | H |
| 156 | H | CHO | H | H | H | H | H | H |
| 157 | H | COOCH ₃ | H | H | H | COOCH ₃ | H | H |

| | | | | | | | | |
|-----|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| 158 | H | 4MPH | H | H | H | 4MPH | H | H |
| 159 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H |
| 160 | H | COPh | H | H | H | COPh | H | H |
| 161 | H | COOPh | H | H | H | COOPh | H | H |
| 162 | F | F | F | H | F | F | F | H |
| 163 | H | Ph | H | Ph | H | Ph | H | Ph |
| 164 | H | F | H | H | H | F | H | H |
| 165 | H | F | H | F | H | F | H | F |
| 166 | F | H | F | H | F | H | F | H |
| 167 | H | Br | H | H | H | Br | H | H |
| 168 | H | H | H | Br | H | H | H | Br |
| 169 | H | Br | H | Br | H | Br | H | Br |
| 170 | H | Br | H | F | H | Br | H | F |
| 171 | H | CF ₃ | H | H | H | CF ₃ | H | H |
| 172 | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ |
| 173 | H | H | C ₂ F ₅ | H | H | H | C ₂ F ₅ | H |
| 174 | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H |

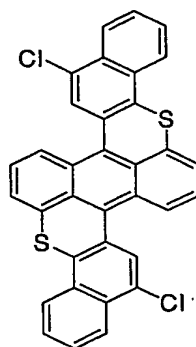
一般式 (18) (X₁ 及び X₂ が硫黄原子) のその他の化合物例を以下に列挙する。



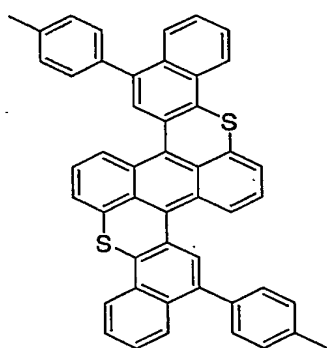
No.175



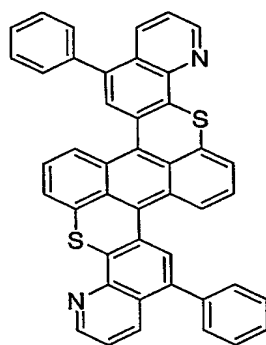
No.176



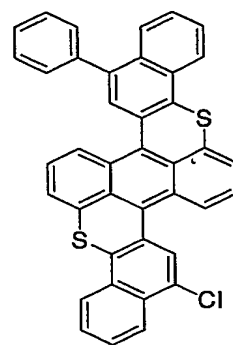
No.177



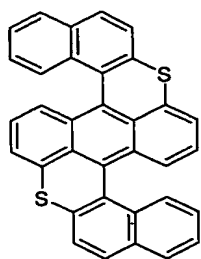
No.178



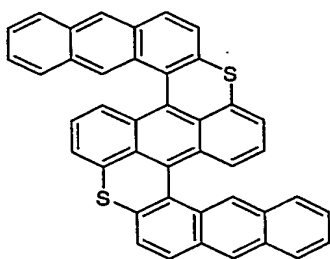
No.179



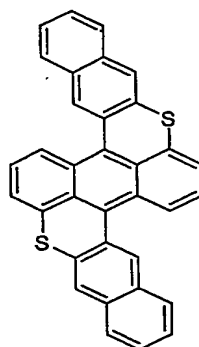
No.180



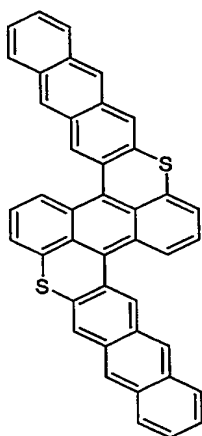
No.181



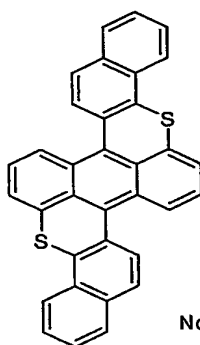
No.182



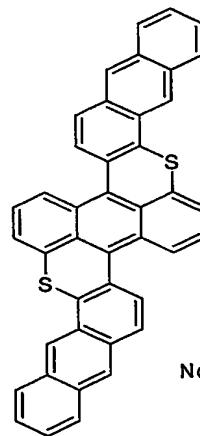
No.183



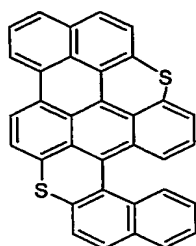
No.184



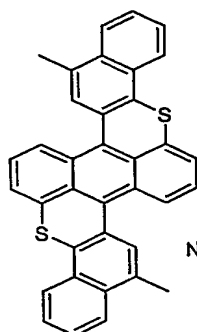
No.185



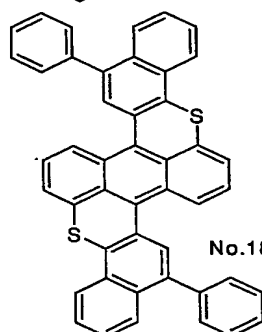
No.186



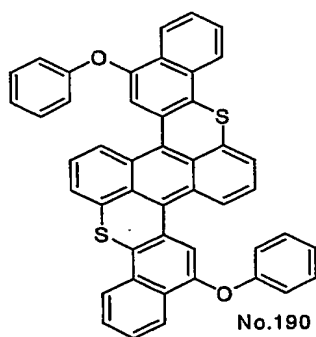
No.187



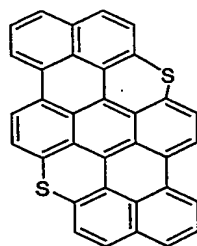
No.188



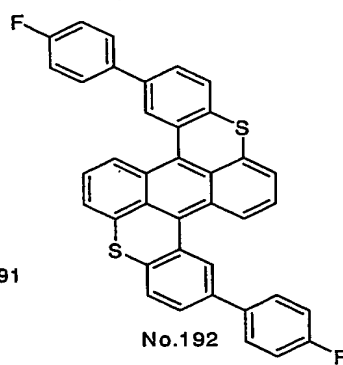
No.189



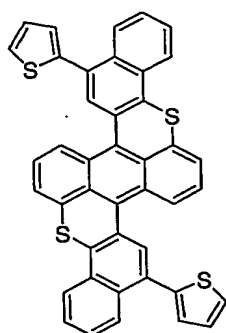
No.190



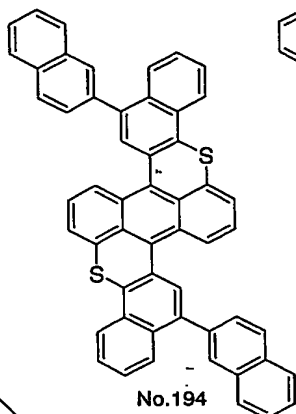
No.191



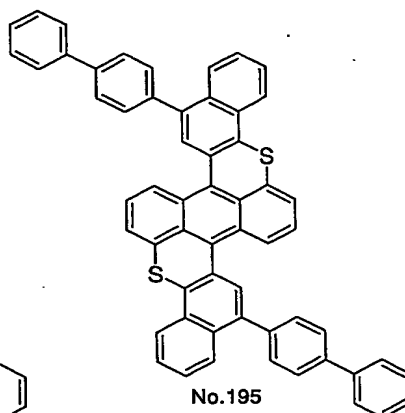
No.192



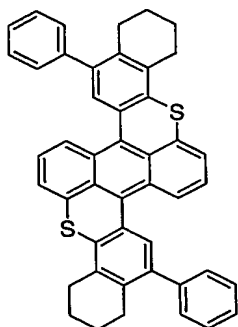
No.193



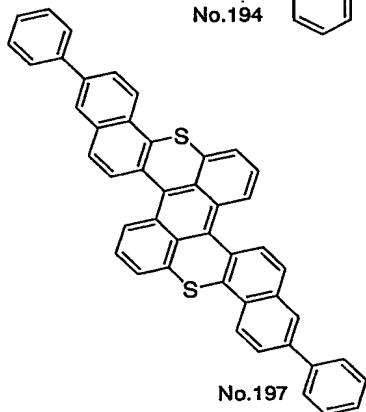
No.194



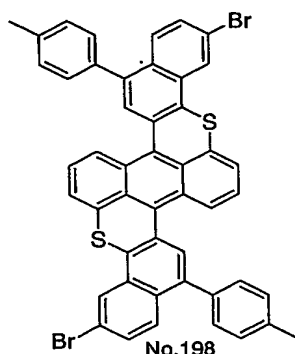
No.195



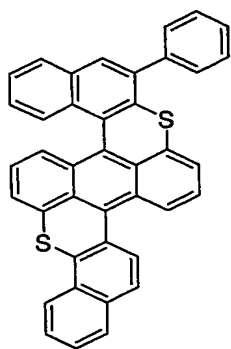
No.196



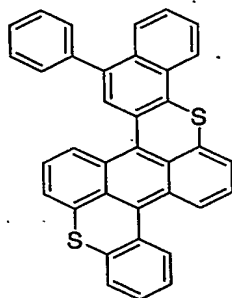
No.197



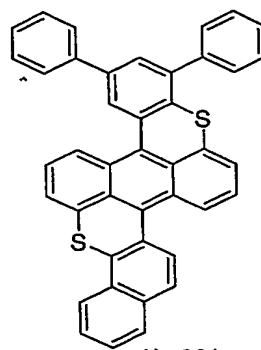
No.198



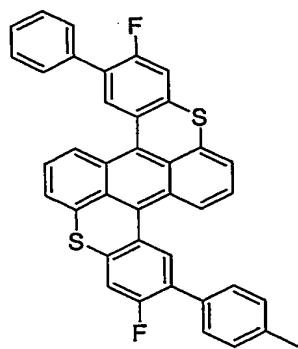
No.199



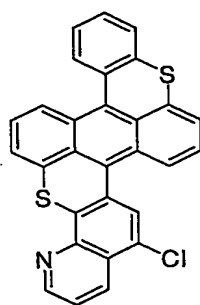
No.200



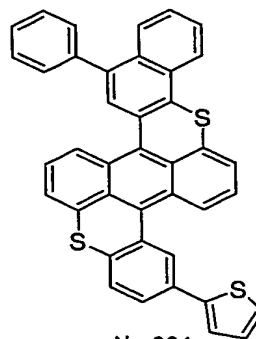
No.201



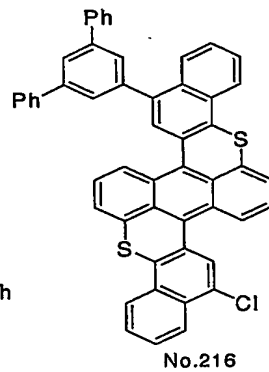
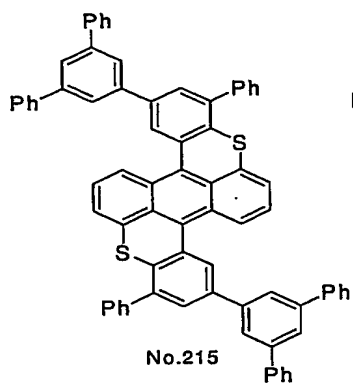
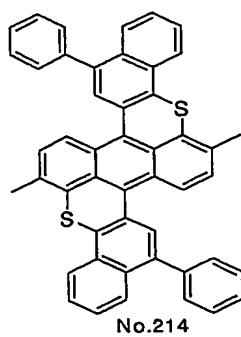
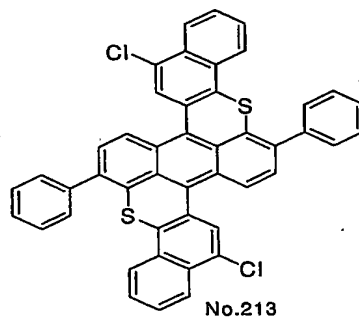
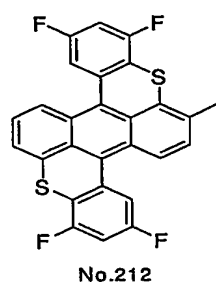
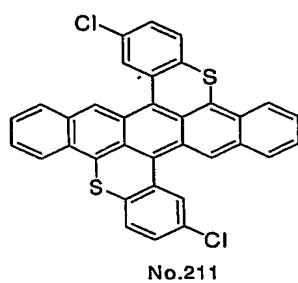
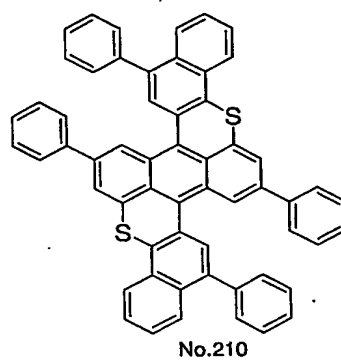
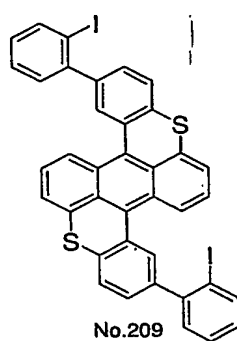
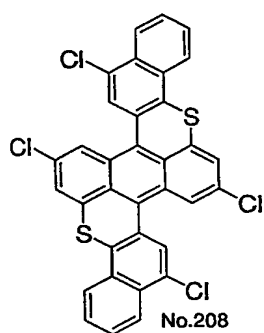
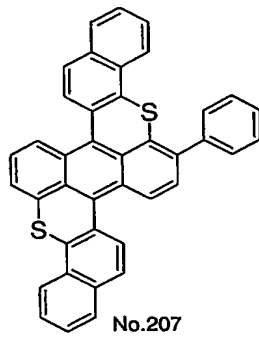
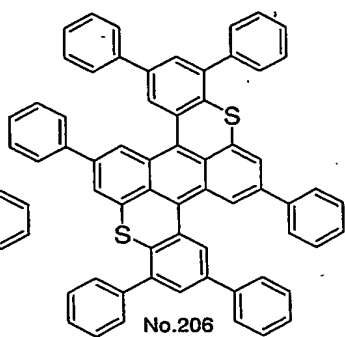
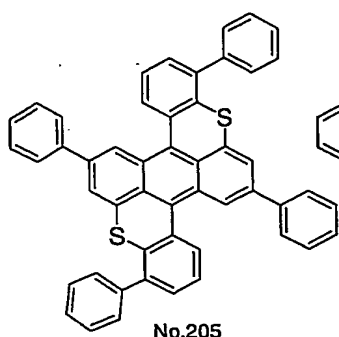
No.202

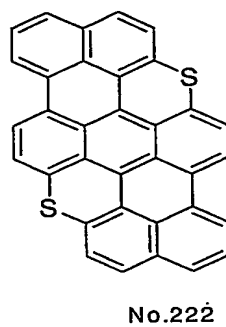
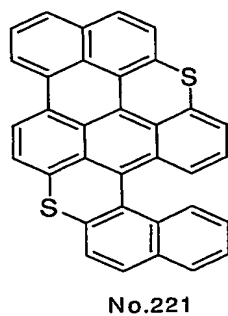
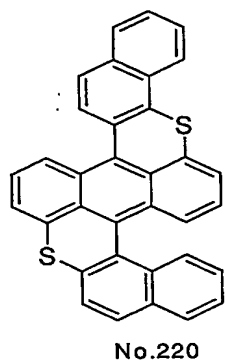
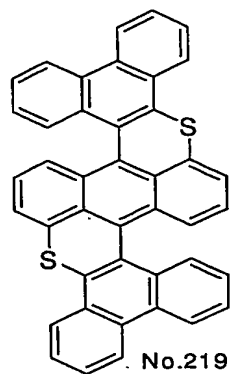
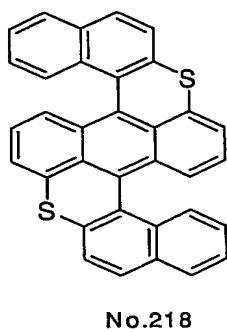
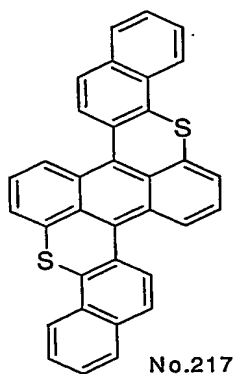


No.203



No.204





以下に一般式（３）において、 $R_5 \sim R_7$ 及び $R_{12} \sim R_{14}$ が水素原子で、 X_1 及び X_2 がセレン原子である一般式（１９）の例を表３に挙げる。表３中の記号は表１と同じ意味を示す。

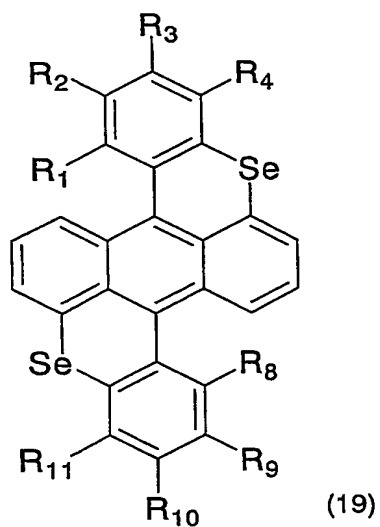


表 3

| 化合物 No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₈ | R ₉ | R ₁₀ | R ₁₁ |
|------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| 223 | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 224 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H |
| 225 | H | C ₂ H ₅ | H | H | H | C ₂ H ₅ | H | H |
| 226 | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ |
| 227 | H | H | C ₂ H ₅ | H | H | H | C ₂ H ₅ | H |
| 228 | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H |
| 229 | H | t-C ₄ H ₉ | OH | H | H | t-C ₄ H ₉ | H | H |
| 230 | H | CH ₃ | H | H | H | H | H | H |
| 231 | H | Ph | H | H | H | Ph | H | H |
| 232 | H | H | H | Ph | H | H | H | Ph |
| 233 | H | H | Ph | H | H | H | Ph | H |
| 234 | H | Np | H | H | H | Np | H | H |
| 235 | H | H | H | Np | H | H | H | Np |
| 236 | H | H | t-C ₄ H ₉ | H | H | H | t-C ₄ H ₉ | H |
| 237 | H | OPh | H | H | H | OPh | H | H |
| 238 | H | H | OPh | H | H | H | OPh | H |
| 239 | H | OCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | H | H |
| 240 | H | H | OCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | H |
| 241 | H | Th | H | H | H | Th | H | H |
| 242 | H | Py | H | H | H | Py | H | H |
| 243 | H | CH ₃ | H | H | H | Cy | H | H |
| 244 | H | CH ₃ | H | H | H | Ph | H | H |
| 245 | Ph | H | H | H | H | H | Ph | H |
| 246 | H | Py | H | H | H | H | H | H |
| 247 | H | Cl | H | H | H | Cl | H | H |
| 248 | H | I | H | H | H | I | H | H |
| 249 | H | CN | H | H | H | CN | H | H |
| 250 | H | H | NO ₂ | H | H | H | NO ₂ | H |
| 251 | H | H | OH | H | H | H | OH | H |
| 252 | H | N(CH ₃) ₂ | H | H | H | N(CH ₃) ₂ | H | H |
| 253 | H | COOH | H | H | H | H | H | H |
| 254 | H | CHO | H | H | H | H | H | H |
| 255 | H | COOCH ₃ | H | H | H | COOCH ₃ | H | H |

| | | | | | | | | |
|-----|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| 256 | H | 4MPh | H | H | H | 4MPh | H | H |
| 257 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H |
| 258 | H | COPh | H | H | H | COPh | H | H |
| 259 | H | COOPh | H | H | H | COOPh | H | H |
| 260 | F | F | F | H | F | F | F | H |
| 261 | H | Ph | H | Ph | H | Ph | H | Ph |
| 262 | H | F | H | H | H | F | H | H |
| 263 | H | F | H | F | H | F | H | F |
| 264 | F | H | F | H | F | H | F | H |
| 265 | H | Br | H | H | H | Br | H | H |
| 266 | H | CF ₃ | H | H | H | CF ₃ | H | H |
| 267 | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ |
| 268 | H | H | C ₂ F ₅ | H | H | H | C ₂ F ₅ | H |
| 269 | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H |

以下に一般式(3)において $R_5 \sim R_7$ 及び $R_{12} \sim R_{14}$ が水素原子で、 X_1 及び X_2 がN R_{29} である化合物を下記式(20)で表し、その例を表4に示した。なお、式(20)においては、一般式(3)では2つ存在するN R_{29} をそれぞれN R_{30} とN R_{31} とした。また、表中、4MePhは4-メチルフェニル基、4PhPhは4-フェニルフェニル基、2PhPhは2-フェニルフェニル基、t-Buはt-ブチル基を示す。

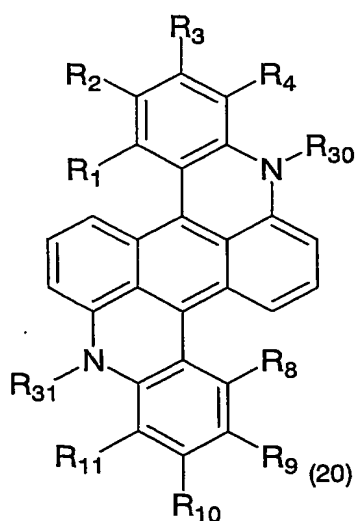
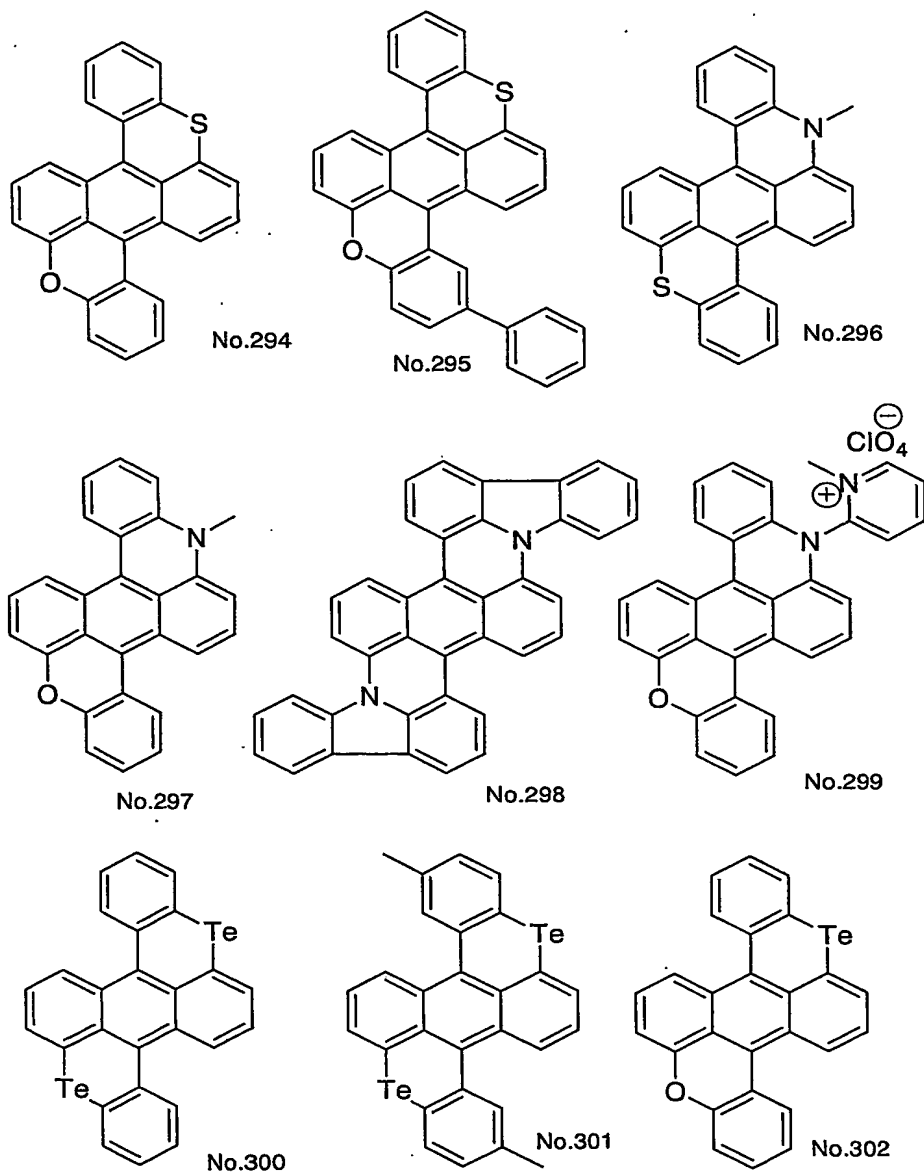


表 4

| 化合物 No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | R ₁₀ | R ₁₁ | R ₃₀ | R ₃₁ |
|------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| 270 | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 271 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H | CH ₃ | CH ₃ |
| 272 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H | H | H |
| 273 | H | H | H | H | H | H | H | H | CH ₃ | CH ₃ |
| 274 | H | H | H | H | H | H | H | H | CH ₂ Br | CH ₂ Br |
| 275 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H | CH ₂ Ph | CH ₂ Ph |
| 276 | H | H | H | H | H | H | H | H | Ph | Ph |
| 277 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H | 4MePh | 4MePh |
| 278 | H | Ph | H | H | H | Ph | H | H | CH ₃ | CH ₃ |
| 279 | H | Ph | H | H | H | Ph | H | H | 4PhPh | 4PhPh |
| 280 | H | H | H | Ph | H | H | H | Ph | 2PhPh | 2PhPh |
| 281 | H | H | H | H | H | H | H | H | Ph | H |
| 282 | H | H | H | H | H | H | H | H | Ph | CH ₃ |
| 283 | H | H | H | H | H | H | H | H | t-Bu | t-Bu |
| 284 | H | Ph | H | H | H | H | H | H | Ph | H |
| 285 | H | Ph | H | Ph | H | Ph | H | Ph | Ph | Ph |
| 286 | H | F | H | H | H | F | H | H | Ph | Ph |
| 287 | H | F | H | F | H | F | H | F | H | H |
| 288 | F | H | F | H | F | H | F | H | Ph | Ph |
| 289 | H | Br | H | H | H | Br | H | H | Ph | Ph |
| 290 | H | CF ₃ | H | H | H | CF ₃ | H | H | Ph | Ph |
| 291 | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | Ph | Ph |
| 292 | H | H | C ₂ F ₅ | H | H | H | C ₂ F ₅ | H | Ph | Ph |
| 293 | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | Ph | Ph |

一般式（3）のその他の化合物例を以下に列挙する。



次に一般式（４）に示した化合物の好適な例として、下記のような構造式のものが挙げられる。まず以下に $R_{19} \sim R_{20}$ 及び $R_{25} \sim R_{28}$ が水素原子で、 X_3 及び X_4 が酸素原子である一般式（２１）の例を表５に挙げる。ここでフェニル基をPh、４－メチルフェニル基をMP h、ナフチル基をNp、２－チエニル基をTh、２－ピリジル基をPy、シクロヘキシル基をCYと示す。

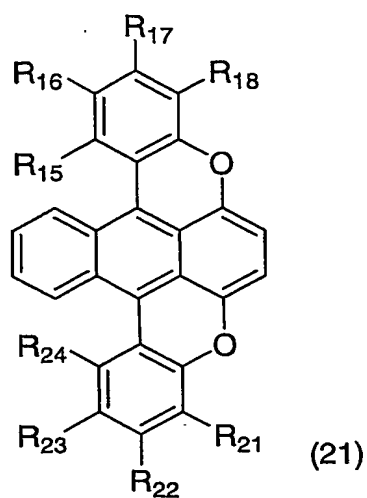
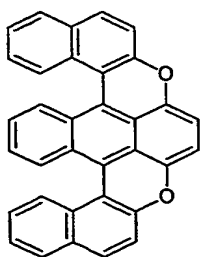


表 5

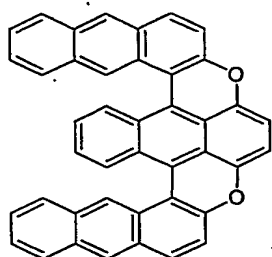
| 化合物 No. | R ₁₅ | R ₁₆ | R ₁₇ | R ₁₈ | R ₂₄ | R ₂₃ | R ₂₂ | R ₂₁ |
|------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| 303 | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 304 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H |
| 305 | H | C ₂ H ₅ | H | H | H | C ₂ H ₅ | H | H |
| 306 | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ |
| 307 | H | H | C ₂ H ₅ | H | H | H | C ₂ H ₅ | H |
| 308 | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H |
| 309 | H | t-C ₄ H ₉ | H | H | H | t-C ₄ H ₉ | H | H |
| 310 | H | CH ₃ | H | H | H | H | H | H |
| 311 | H | Ph | H | H | H | Ph | H | H |
| 312 | H | H | H | Ph | H | H | H | Ph |
| 313 | H | H | Ph | H | H | H | Ph | H |
| 314 | H | Np | H | H | H | Np | H | H |
| 315 | H | H | H | Np | H | H | H | Np |
| 316 | H | H | t-C ₄ H ₉ | H | H | H | t-C ₄ H ₉ | H |
| 317 | H | OPh | H | H | H | OPh | H | H |
| 318 | H | H | OPh | H | H | H | OPh | H |
| 319 | H | OCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | H | H |
| 320 | H | H | OCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | H |
| 321 | H | Th | H | H | H | Th | H | H |
| 322 | H | Py | H | H | H | Py | H | H |
| 323 | H | CH ₃ | H | H | H | Cy | H | H |

| | | | | | | | | |
|-----|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| 324 | H | CH ₃ | H | H | H | Ph | H | H |
| 325 | Ph | H | H | H | H | H | Ph | H |
| 326 | H | Py | H | H | H | H | H | H |
| 327 | H | Cl | H | H | H | Cl | H | H |
| 328 | H | I | H | H | H | I | H | H |
| 329 | H | CN | H | H | H | CN | H | H |
| 330 | H | H | NO ₂ | H | H | H | NO ₂ | H |
| 331 | H | H | OH | H | H | H | OH | H |
| 332 | H | N(CH ₃) ₂ | H | H | H | N(CH ₃) ₂ | H | H |
| 333 | H | COOH | H | H | H | H | H | H |
| 334 | H | CHO | H | H | H | H | H | H |
| 335 | H | COOCH ₃ | H | H | H | COOCH ₃ | H | H |
| 336 | H | MPh | H | H | H | MPh | H | H |
| 337 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H |
| 338 | H | COPh | H | H | H | COPh | H | H |
| 339 | H | COOPh | H | H | H | COOPh | H | H |
| 340 | F | F | F | H | F | F | F | H |
| 341 | H | Ph | H | Ph | H | Ph | H | Ph |
| 342 | H | F | H | H | H | F | H | H |
| 343 | H | F | H | F | H | F | H | F |
| 344 | F | H | F | H | F | H | F | H |
| 345 | H | Br | H | H | H | Br | H | H |
| 346 | H | CF ₃ | H | H | H | CF ₃ | H | H |
| 347 | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ |
| 348 | H | H | C ₂ F ₅ | H | H | H | C ₂ F ₅ | H |
| 349 | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H |
| 350 | H | Br | H | Br | H | Br | H | Br |
| 351 | H | H | H | Br | H | H | H | Br |

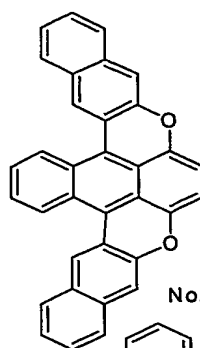
式(21) (X₃及びX₄が酸素原子)のその他の化合物例を以下に列挙する。



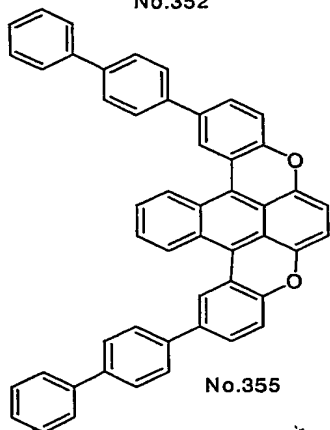
No.352



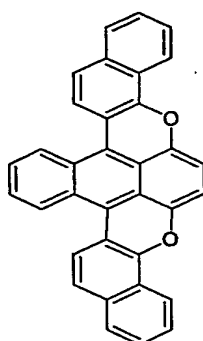
No.353



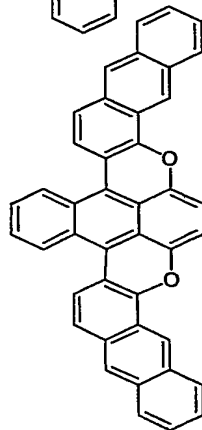
No.354



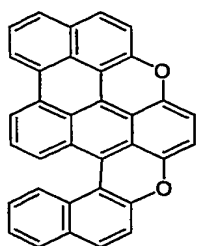
No.355



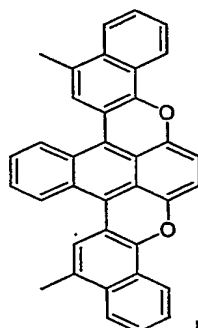
No.356



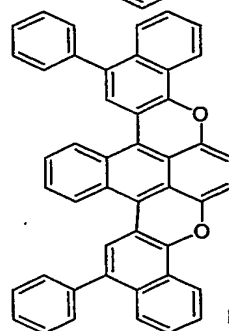
No.357



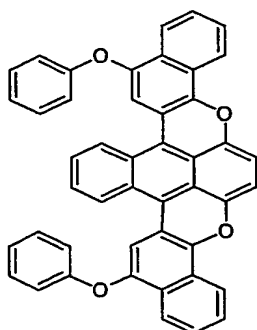
No.358



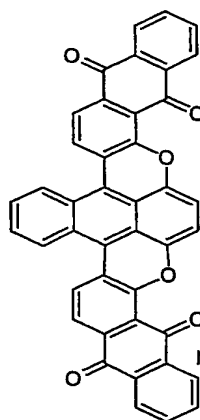
No.359



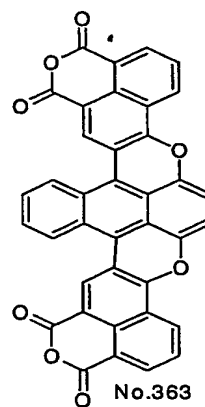
No.360



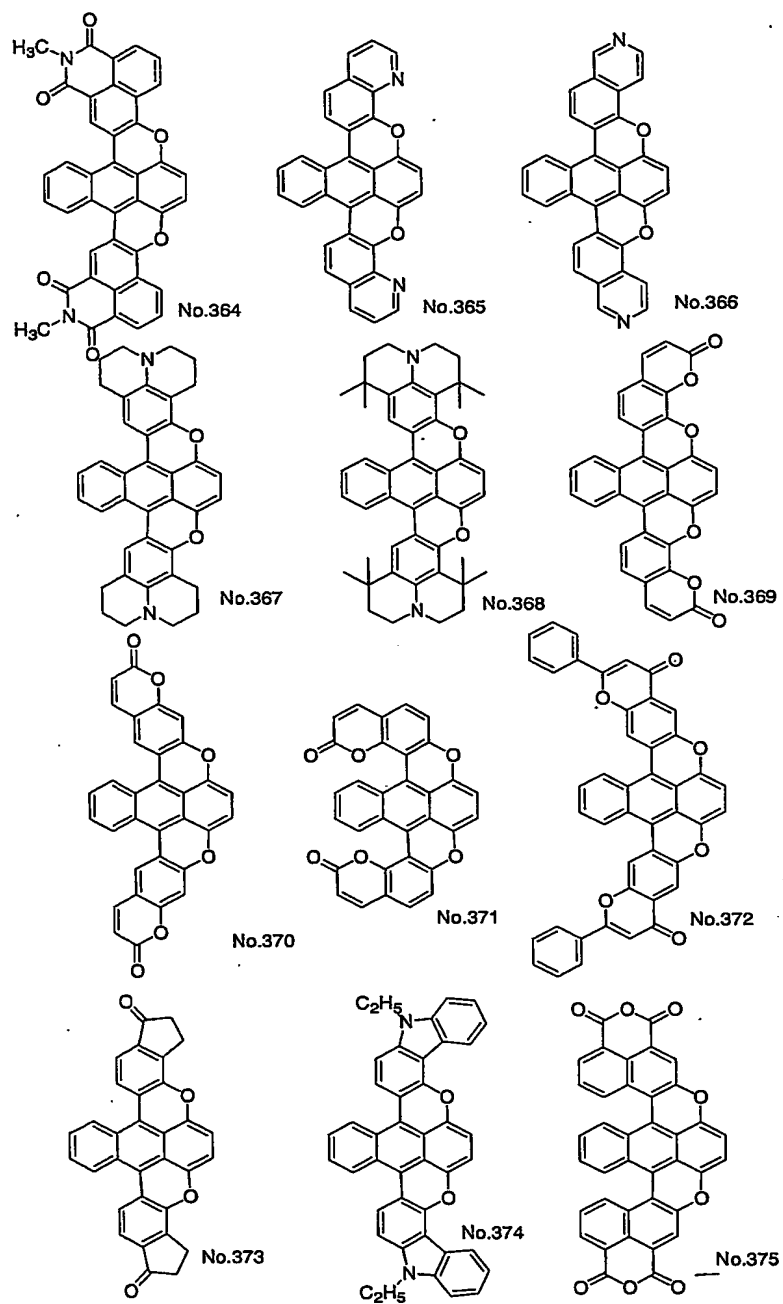
No.361

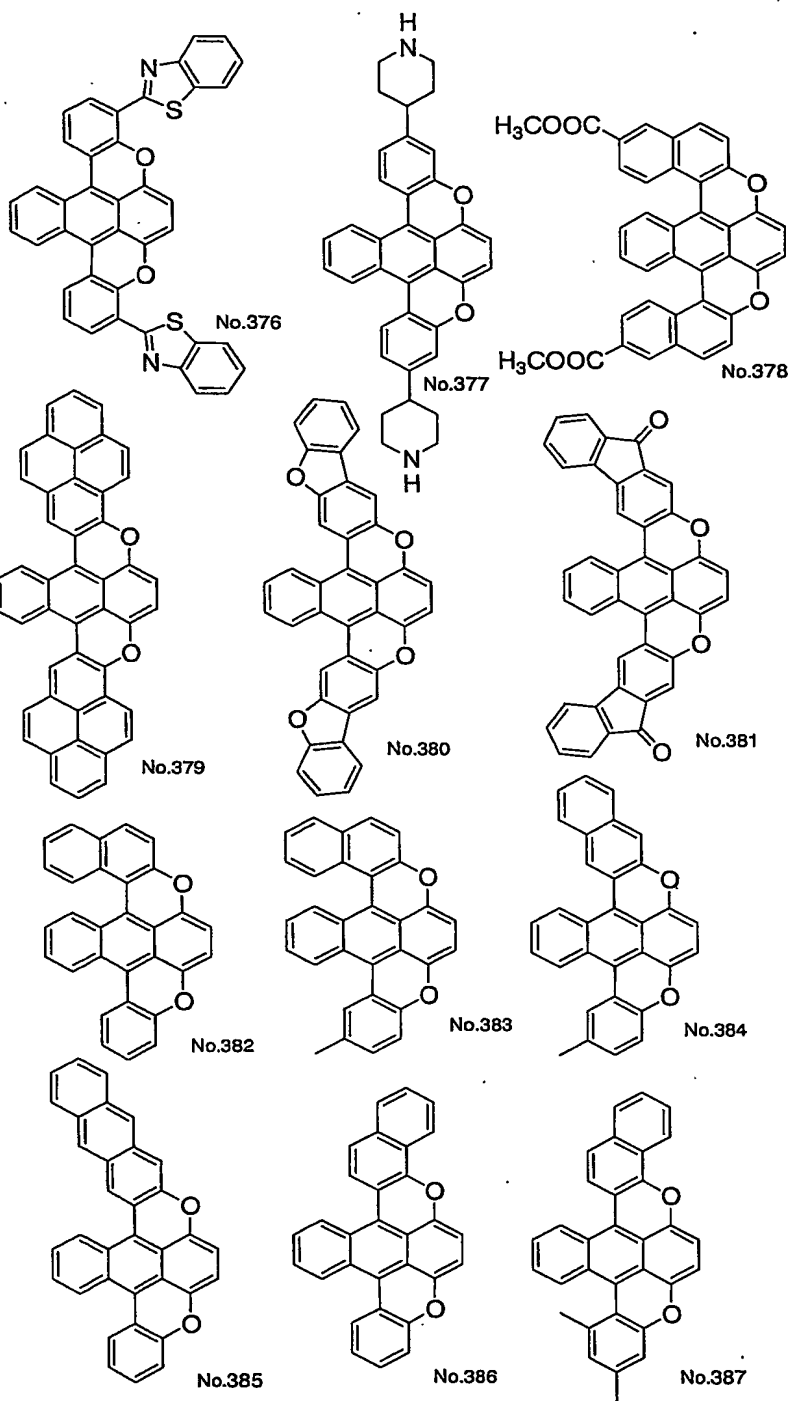


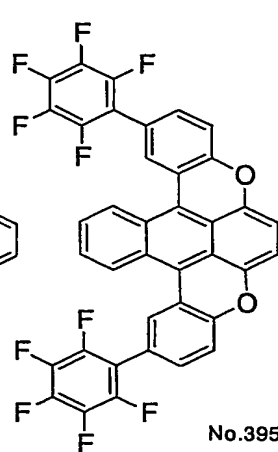
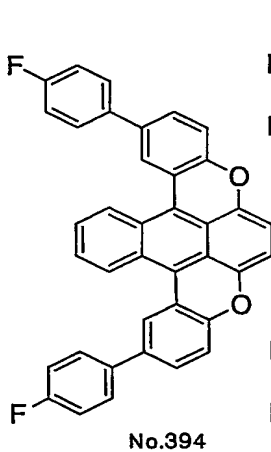
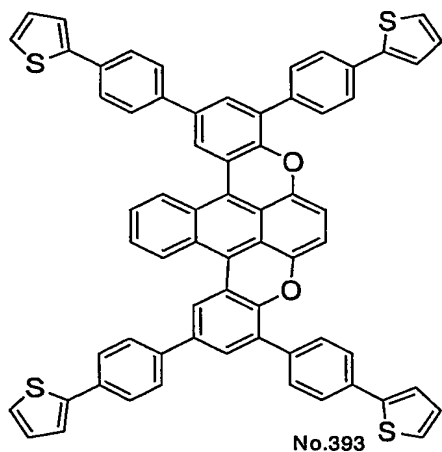
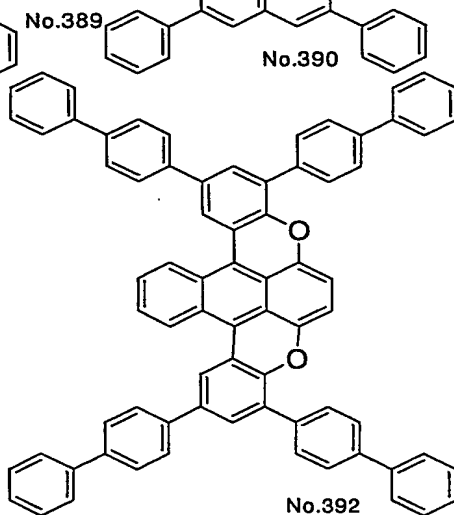
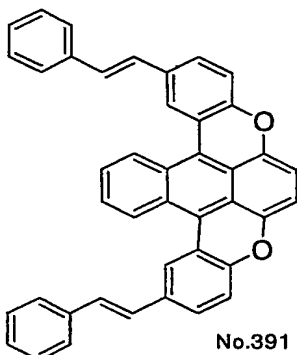
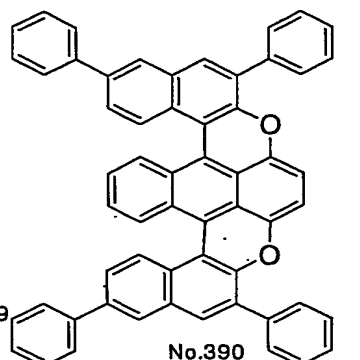
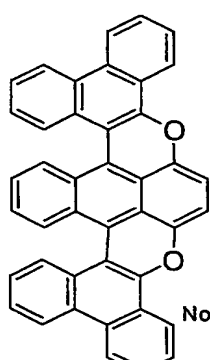
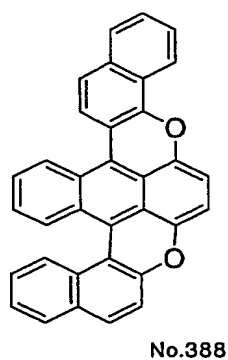
No.362



No.363







以下に一般式（４）において、 $R_{19} \sim R_{20}$ 及び $R_{25} \sim R_{29}$ が水素原子で、 X_3 及び X_4 が硫黄原子である一般式（２２）の例を表６に挙げる。表６中の記号は表５と同じ意味を示す。

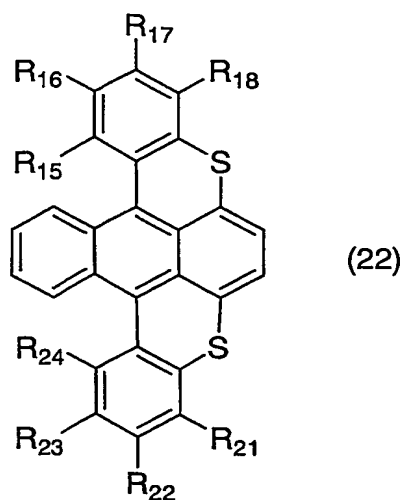
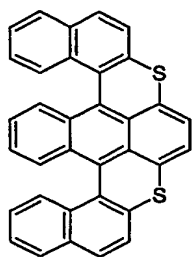


表 6

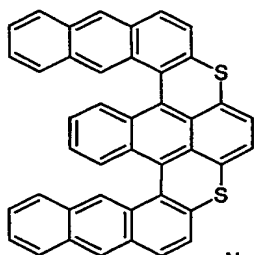
| 化合物 No. | R ₁₅ | R ₁₆ | R ₁₇ | R ₁₈ | R ₂₄ | R ₂₃ | R ₂₂ | R ₂₁ |
|------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| 396 | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 397 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H |
| 398 | H | C ₂ H ₅ | H | H | H | C ₂ H ₅ | H | H |
| 399 | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ |
| 400 | H | H | C ₂ H ₅ | H | H | H | C ₂ H ₅ | H |
| 401 | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H |
| 402 | H | t-C ₄ H ₉ | H | H | H | t-C ₄ H ₉ | H | H |
| 403 | H | CH ₃ | H | H | H | H | H | H |
| 404 | H | Ph | H | H | H | Ph | H | H |
| 405 | H | H | H | Ph | H | H | H | Ph |
| 406 | H | H | Ph | H | H | H | Ph | H |
| 407 | H | Np | H | H | H | Np | H | H |
| 408 | H | H | H | Np | H | H | H | Np |
| 409 | H | H | t-C ₄ H ₉ | H | H | H | t-C ₄ H ₉ | H |
| 410 | H | OPh | H | H | H | OPh | H | H |
| 411 | H | H | OPh | H | H | H | OPh | H |
| 412 | H | OCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | H | H |
| 413 | H | H | OCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | H |
| 414 | H | Th | H | H | H | Th | H | H |
| 415 | H | Py | H | H | H | Py | H | H |
| 416 | H | CH ₃ | H | H | H | Cy | H | H |

| | | | | | | | | |
|-----|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| 417 | H | CH ₃ | H | H | H | Ph | H | H |
| 418 | Ph | H | H | H | H | H | Ph | H |
| 419 | H | Py | H | H | H | H | H | H |
| 420 | H | Cl | H | H | H | Cl | H | H |
| 421 | H | I | H | H | H | I | H | H |
| 422 | H | CN | H | H | H | CN | H | H |
| 423 | H | H | NO ₂ | H | H | H | NO ₂ | H |
| 424 | H | H | OH | H | H | H | OH | H |
| 425 | H | N(CH ₃) ₂ | H | H | H | N(CH ₃) ₂ | H | H |
| 426 | H | COOH | H | H | H | H | H | H |
| 427 | H | CHO | H | H | H | H | H | H |
| 428 | H | COOCH ₃ | H | H | H | COOCH ₃ | H | H |
| 429 | H | MPh | H | H | H | MPh | H | H |
| 430 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H |
| 431 | H | COPh | H | H | H | COPh | H | H |
| 432 | H | COOPh | H | H | H | COOPh | H | H |
| 433 | F | F | F | H | F | F | F | H |
| 434 | H | Ph | H | Ph | H | Ph | H | Ph |
| 435 | H | F | H | H | H | F | H | H |
| 436 | H | F | H | F | H | F | H | F |
| 437 | F | H | F | H | F | H | F | H |
| 438 | H | Br | H | H | H | Br | H | H |
| 439 | H | CF ₃ | H | H | H | CF ₃ | H | H |
| 440 | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ |
| 441 | H | H | C ₂ F ₅ | H | H | H | C ₂ F ₅ | H |
| 442 | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H |
| 443 | H | Br | H | Br | H | Br | H | Br |
| 444 | H | H | H | Br | H | H | H | Br |

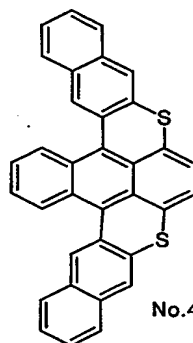
式(22) (X₃及びX₄が硫黄原子)のその他の化合物例を以下に列挙する。



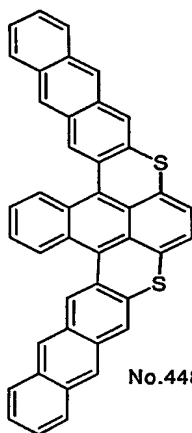
No.445



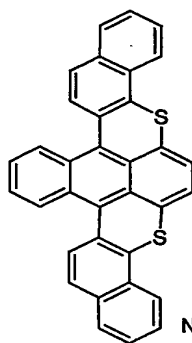
No.446



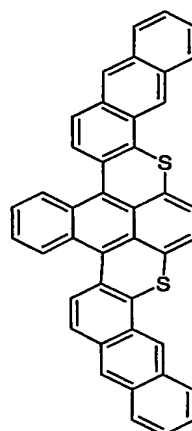
No.447



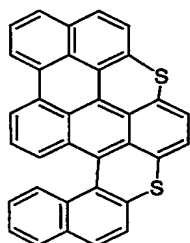
No.448



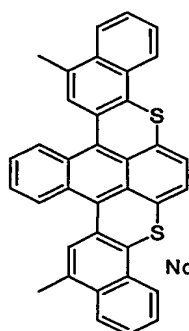
No.449



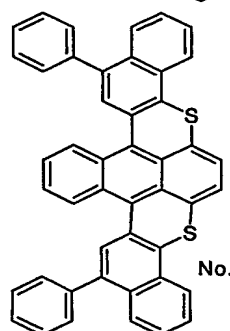
No.450



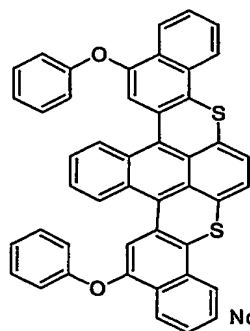
No.451



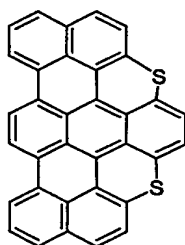
No.452



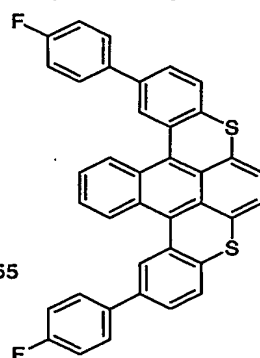
No.453



No.454



No.455



No.456

以下に一般式（４）において、 $R_{19} \sim R_{20}$ 及び $R_{25} \sim R_{28}$ が水素原子で、 X がセレン原子である一般式（２３）の例を表７に挙げる。表７中の記号は表５と同じ意味を示す。

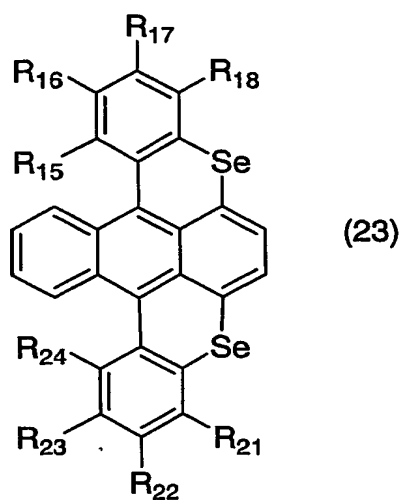


表 7

| 化合物 No. | R ₁₅ | R ₁₆ | R ₁₇ | R ₁₈ | R ₂₄ | R ₂₃ | R ₂₂ | R ₂₁ |
|------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| 457 | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 458 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H |
| 459 | H | C ₂ H ₅ | H | H | H | C ₂ H ₅ | H | H |
| 460 | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ |
| 461 | H | H | C ₂ H ₅ | H | H | H | C ₂ H ₅ | H |
| 462 | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H |
| 463 | H | t-C ₄ H ₉ | H | H | H | t-C ₄ H ₉ | H | H |
| 464 | H | CH ₃ | H | H | H | H | H | H |
| 465 | H | Ph | H | H | H | Ph | H | H |
| 466 | H | H | H | Ph | H | H | H | Ph |
| 467 | H | H | Ph | H | H | H | Ph | H |
| 468 | H | Np | H | H | H | Np | H | H |
| 469 | H | H | H | Np | H | H | H | Np |
| 470 | H | H | t-C ₄ H ₉ | H | H | H | t-C ₄ H ₉ | H |
| 471 | H | OPh | H | H | H | OPh | H | H |
| 472 | H | H | OPh | H | H | H | OPh | H |
| 473 | H | OCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | H | H |
| 474 | H | H | OCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | H |
| 475 | H | Th | H | H | H | Th | H | H |
| 476 | H | Py | H | H | H | Py | H | H |
| 477 | H | CH ₃ | H | H | H | Cy | H | H |

| | | | | | | | | |
|-----|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| 478 | H | CH ₃ | H | H | H | Ph | H | H |
| 479 | Ph | H | H | H | H | H | Ph | H |
| 480 | H | Py | H | H | H | H | H | H |
| 481 | H | Cl | H | H | H | Cl | H | H |
| 482 | H | I | H | H | H | I | H | H |
| 483 | H | CN | H | H | H | CN | H | H |
| 484 | H | H | NO ₂ | H | H | H | NO ₂ | H |
| 485 | H | H | OH | H | H | H | OH | H |
| 486 | H | N(CH ₃) ₂ | H | H | H | N(CH ₃) ₂ | H | H |
| 487 | H | COOH | H | H | H | H | H | H |
| 488 | H | CHO | H | H | H | H | H | H |
| 489 | H | COOCH ₃ | H | H | H | COOCH ₃ | H | H |
| 490 | H | MPh | H | H | H | MPh | H | H |
| 491 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H |
| 492 | H | COPh | H | H | H | COPh | H | H |
| 493 | H | COOPh | H | H | H | COOPh | H | H |
| 494 | F | F | F | H | F | F | F | H |
| 495 | H | Ph | H | Ph | H | Ph | H | Ph |
| 496 | H | F | H | H | H | F | H | H |
| 497 | H | F | H | F | H | F | H | F |
| 498 | F | H | F | H | F | H | F | H |
| 499 | H | Br | H | H | H | Br | H | H |
| 500 | H | CF ₃ | H | H | H | CF ₃ | H | H |
| 501 | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ |
| 502 | H | H | C ₂ F ₅ | H | H | H | C ₂ F ₅ | H |
| 503 | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H |
| 504 | H | Br | H | Br | H | Br | H | Br |

以下にR₁₉～R₂₀及びR₂₅～R₂₈が水素原子で、XがNR₂₉である一般式(4)の例を挙げる。2つ存在するNR₂₉をNR₃₂とNR₃₃とし、下記式(24)と書き改めて、表8に示した。表中、4MePhは4-メチルフェニル基、4PhPhは4-フェニルフェニル基、2PhPhは2-フェニルフェニル基、t-Buはt-ブチル基を示す。

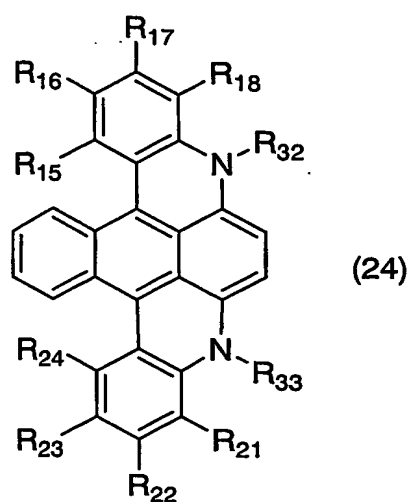
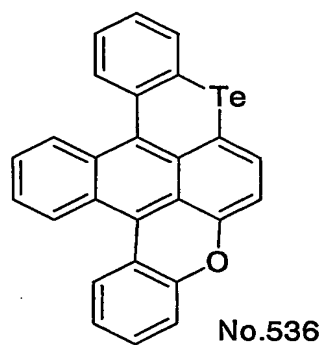
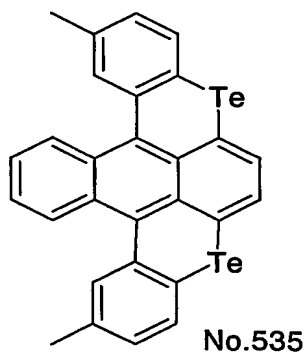
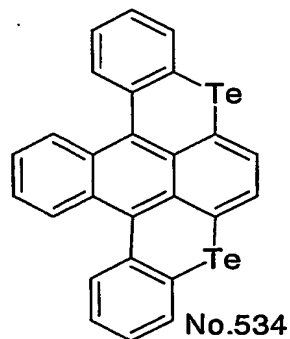
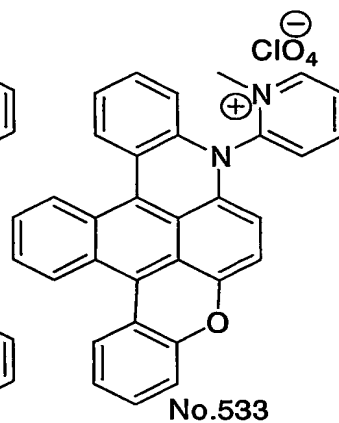
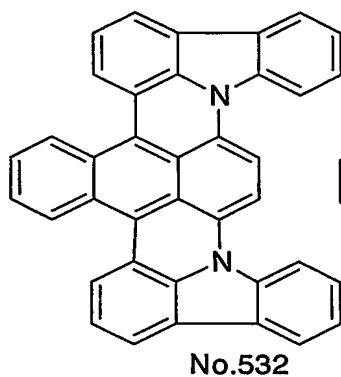
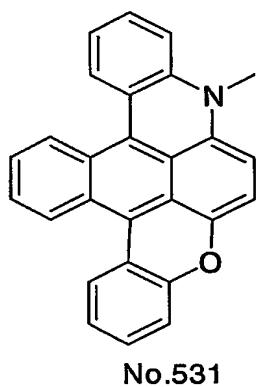
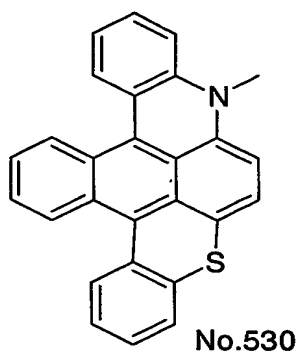
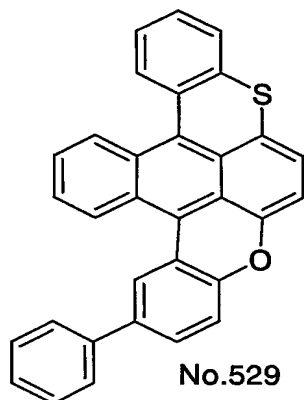
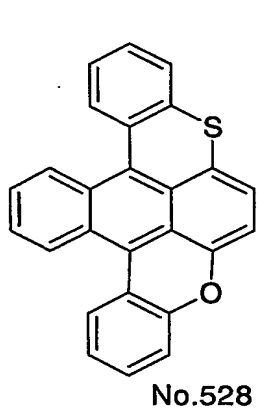


表 8

| 化合物 No. | R ₁₅ | R ₁₆ | R ₁₇ | R ₁₈ | R ₂₄ | R ₂₃ | R ₂₂ | R ₂₁ | R ₃₂ | R ₃₃ |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| 505 | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| 506 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H | CH ₃ | CH ₃ |
| 507 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H | H | H |
| 508 | H | H | H | H | H | H | H | H | CH ₃ | CH ₃ |
| 509 | H | H | H | H | H | H | H | H | CH ₂ Br | CH ₂ Br |
| 510 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H | CH ₂ Ph | CH ₂ Ph |
| 511 | H | H | H | H | H | H | H | H | Ph | Ph |
| 512 | H | CH ₃ | H | H | H | CH ₃ | H | H | 4MePh | 4MePh |
| 513 | H | Ph | H | H | H | Ph | H | H | CH ₃ | CH ₃ |
| 514 | H | Ph | H | H | H | Ph | H | H | 4PhPh | 4PhPh |
| 515 | H | H | H | Ph | H | H | H | Ph | 2PhPh | 2PhPh |
| 516 | H | H | H | H | H | H | H | H | Ph | H |
| 517 | H | H | H | H | H | H | H | H | Ph | CH ₃ |
| 518 | H | H | H | H | H | H | H | H | t-Bu | t-Bu |
| 519 | H | Ph | H | H | H | H | H | H | Ph | H |
| 520 | H | F | H | H | H | F | H | H | Ph | Ph |
| 521 | H | F | H | F | H | F | H | F | H | H |
| 522 | F | H | F | H | F | H | F | H | Ph | Ph |
| 523 | H | Br | H | H | H | Br | H | H | Ph | Ph |
| 524 | H | CF ₃ | H | H | H | CF ₃ | H | H | Ph | Ph |
| 525 | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | Ph | Ph |

| | | | | | | | | | | |
|-----|-----------------|---|-------------------------------|---|-----------------|---|-------------------------------|---|----|----|
| 526 | H | H | C ₂ F ₅ | H | H | H | C ₂ F ₅ | H | Ph | Ph |
| 527 | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | CF ₃ | H | Ph | Ph |

一般式（４）のその他の化合物例を以下に列挙する。



次に本発明の発光素子について説明する。

本発明における発光素子は、陽極と陰極の電極間に、有機薄膜の1層又は複数層に一般式(1)又は(2)で表される基本骨格を有する化合物を、必要に応じて該化合物以外の発光材料(発光性化合物)と共に、含有させることにより得ることができる。得られた該素子は電気エネルギーにより発光する。該発光素子の有機薄膜層に一般式(1)又は(2)で表される基本骨格を有する化合物(場合により該基本骨格化合物ともいう)を含有させる方法は、特に制限はなく、例えば、該基本骨格化合物を、必要に応じて他の有機化合物と共に、真空蒸着などにより、該電極上若しくは他の有機薄膜上に、蒸着させて該基本骨格化合物を含む有機薄膜を形成させればよい。本発明で使用する該基本骨格化合物は電気エネルギーにより発光する発光性化合物であり、発光材料のホストとして用いても、また、ドーパントとして用いても良く、更に、後記する正孔注入層用の材料として用いても良い。ドーパントとして用いる場合、正孔輸送層、電子輸送層又は発光層の少なくともいずれか一層に該基本骨格化合物を含有させるのが好ましい。該基本骨格化合物としては、一般式(3)又は(4)で示される化合物が好ましい。

本発明の発光素子の好ましい構造は、陽極と陰極の電極間に、陽極から陰極に向かって、少なくとも、正孔輸送層及び発光層、又は正孔注入層及び発光性を有する正孔輸送層、及び電子輸送層を有し、そのいずれかに該基本骨格化合物を含むものである。また、通常陽極は該素子を支えるため基材上に形成されている。

本発明における発光素子(有機電界発光素子)は酸素などの気体や水分などによる劣化が起こり易いため、必要であればガスバリア層など設け、これらを十分遮断することが好ましい。例えば必要に応じて、白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、又はこれらの金属を含む合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素、酸化珪素、窒化酸化ケイ素、酸化ゲルマニウムなどの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子、フッ素系高分子などの有機高分子で素子を保護し、必要により酸化バリウム、五酸化リン、酸化カルシウム等の脱水剤やゲッター剤と共にガラス管又は金属管等を用いて封止するか、又はセラミック層とポリマー層を積層した封止膜等を用いて封止することが好ましい。

以下に本発明の発光素子に関してより詳しく説明する。

本発明の発光素子において、陽極として用いられる材料としては従来公知のものが使用でき、例えば酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)、酸化亜鉛インジウ

ム（IZO）などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが挙げられる。一般的には光を透過させる必要があるために透明の電極が用いられることが多いが、基板側でなく基板上方へ発光を取り出すトップエミッション方式などにより透明でない材料も使用することが可能である。

これを支持する基板も従来公知のものを使用することができ、例えばソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられる。機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよく、0.5 mm以上の厚みがあれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよく、無アルカリガラスの方が好ましい。SiO₂などのバリアコーティングを施したソーダライムガラスが市販されているのでこれも使用できる。またガラス以外のポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等のプラスチック等で出来た基板も使用が可能である。またトップエミッション方式の場合は基板に素子駆動回路を有するシリコンなどの半導体のTFT基板を用いることも可能である。

電極は素子の発光に十分な電流が供給できるものであれば限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが好ましい。例えば300 Ω/□以下のITOの透明電極であれば素子用電極として機能するので使用可能である。現在10 Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、より低抵抗品を採用することが好ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができる。通常10～300 nmの間で用いられる。例えばITOやIZOなどの透明電極の形成方法としては、特に制限はなく、通常電子線ビーム法、スパッタリング法、真空蒸着法、化学反応法などが挙げられる。

陰極材料としては、電子を有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されない。一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどがあげられる。陰極における電子注入効率をあげて素子特性を向上させるために、陰極にリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の低仕事関数金属と、アルミニウムもしくは銀等の安定な金属との合金等を使用するか、或いは該低仕事関数金属と上記安定な金属を積層した構造を採用するのが好ましい。このうちマグネシウムと銀の合金やアルミニウムとリチウムの合金などが好ましく使用される。また積層構造の電極にはフッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であり、フッ化リチウムとアルミニウムを順に積層した構造の電極も

多用されている。また基板側でなく基板上方へ発光を取り出すため、比較的低温で製膜可能なITOやIZOなどを使用しても良い。

本発明の発光素子における有機薄膜層の構成は、a) 正孔輸送層／電子輸送性発光層、b) 正孔輸送層／発光層／電子輸送層、c) 正孔輸送性発光層／電子輸送層、d) 正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層、e) 正孔輸送性発光層／正孔阻止層／電子輸送層そして更に、f) 前記a)乃至e)のそれぞれにおいて、電子輸送性発光層もしくは電子輸送層の後に電子注入層を更にもう一層付与した形態、g) 前記a)乃至f)のそれぞれにおいて、正孔輸送層もしくは正孔輸送性発光層の前に正孔注入層をもう一層付与した形態、h) 上記した各層の機能を一層に含めた単層の形態（前記a)乃至f)において使用する物質を混合して一層にした形態）などが基本的に挙げられる。

また使用材料に関しては、発光材料の場合、主に高分子材料に見られるようなバイポーラ性の発光材料との組み合わせで使用方法や上記に示した各層を構成している材料を各層ごとに順次増減して使用方法なども採用することが出来る。

本発明の発光素子においては、前記該基本骨格化合物を少なくとも上記の何れかの一層に含有するものである。

なお、本発明において「有機薄膜に一般式(1)又は(2)で表される基本骨格を有する化合物を含有する」と言った場合、該薄膜に該化合物を他の物質と共に含有している場合だけではなく、該薄膜が該化合物単独で形成されている場合をも含むものである。本発明において、該基本骨格化合物に関して、同様な趣旨の表現において、「有機薄膜に含有する」若しくは「有機薄膜に含有される」といった場合は、特に断りのない限り、上記と同じ意味で使用される。従って上記表現においては上記有機薄膜が該化合物単独から構成される場合と上記有機薄膜が該化合物とそれ以外の有機化合物、例えば下記に例示する従来発光素子用の薄膜に使用されてきた有機化合物等とから構成される場合の両方を意味するものとする。

本発明において、該基本骨格化合物は、本発明の発光素子において、通常発光材料又は正孔注入層の材料等として用いられる。発光材料として用いられるときは、ホスト又はドーパントいずれにも使用できる。ドーパントとして使用するときはいずれの層に用いても良いが、通常は発光層、正孔輸送層、電子輸送層の一層若しくは二層以上に適宜使用される。

正孔輸送層は常法により、正孔輸送性物質単独又は二種類以上の物質を、陽極上に単層若しくは複数層に積層するか、又は必要に応じて、二種類以上の物質を適宜混合した上陽極上に単層若しくは複数層に積層することにより形成される。正孔輸送性物質としては、薄膜を形成することができ、且つ陽極から注入された正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。通常、従来公知のものが使用され、例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)又はビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では上記の正孔輸送性物質、例えばトリフェニルアミン類、カルバゾール類又はオキサジアゾール誘導体などを側鎖として結合したポリマー、例えばポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましく使用できる。次ぎに、正孔注入層について説明する。正孔注入層とは、陽極から正孔を注入する際に陽極と正孔輸送材料との間に互いの層の接合性を向上させ、正孔の注入特性を上げるために設けた層である。またこれらは正孔注入層として機能する範囲で前述の正孔輸送材料などを混合して使用することも出来る。その材料としては従来一般的に使用されているフタロシアニン誘導体、チオフェン誘導体、ヒドラジン誘導体、芳香族アミン誘導体(例えば4, 4', 4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)-トリフェニルアミン(m-MT, DATA)等のスターバーストアミン類)、高分子系ではポリフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン又はポリ(エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)等のポリチオフェン誘導体等の材料の使用が挙げられる。また、本発明の該基本骨格化合物も正孔注入層として好適に使用することが出来る。一般式(1)又は(2)で表される基本骨格を有する化合物としては、例えば一般式(3)又は(4)で表される化合物が好ましい。該化合物を正孔注入層として用いることにより、発光時の閾値電圧が低く、電力効率が向上する。これにより素子の使用電力が低減でき、安定性の向上した発光素子が得られる。

電子輸送層に用いる電子輸送性材料は、電界を与えられた電極間において負極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送するものであることが好ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時及び使用時に発生しにく

い物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、本発明においては従来公知のものが使用でき、例えばトリス（８－キノリノラト）アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体、アントラセン誘導体、カルバゾール誘導体などが挙げられる。しかし、特にこれらに限定されるものではない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層又は混合して使用しても構わない。

電子注入層とは陰極から電子を注入する際に陰極と電子輸送材料との間に互いの層の接合性を向上させ、電子の注入特性を上げるために設けた層である。電子注入層に用いられる材料としては、従来公知のもので良く、先に陰極材料の項で述べたフッ化リチウムや酸化リチウムのような無機塩、アルカリ金属をドーブした有機層やリチウムなどのアルカリ金属を含む有機金属錯体などが用いられる。

正孔阻止層は、正孔が陰極側から発光部分以外に流れ出てしまい発光効率が低下するのを阻止するための層であり、該機能を発揮することができる化合物であれば正孔阻止性物質として、特に限定されることなく使用できる。正孔阻止層は該正孔阻止性物質単独又は二種類以上をそれぞれ積層するか、又は混合して積層することにより形成される。正孔阻止性物質としてはバソフェナントロリン、バソキュプロイン等のフェナントロリン誘導体、シロール誘導体、キノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体などが好ましい。

発光層は、場合により強い発光性を有する正孔輸送層（正孔輸送性発光層）又は強い発光性を有する電子輸送層（電子輸送性発光層）とも言い換えられるが、通常発光材料により形成される。これはホスト材料単独であっても、ホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、いずれでもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。

本発明で使用する該基本骨格化合物は電気エネルギーにより発光する性質を有することから、発光材料として発光層に有効に使用することが出来る。つまり発光材料として、発光層の形成に使用することができ、また、発光性正孔輸送層又は発光性電子輸送層に含

有させることが出来る。、さらに正孔輸送層、電子輸送層に本発明の該基本骨格化合物をドーパントとして用いることにより優れた発光素子が得られる。該基本骨格化合物としては、前記一般式(3)又は(4)で表される化合物が好ましい。

鮮明な赤色表示を行わせるためには、発光スペクトルのピーク波長が580 nm以上690 nm以下、より好ましくは600 nm以上670 nm以下の範囲内であり、半値幅が100 nm以下であることが好ましい。発光スペクトルは、単一ピークであることが好ましいが、場合によっては他のピークとの重なりによって複数の極大点を有したり、ピークの裾に肩が現れることもある。本発明において、ピーク波長とは発光中心波長に値する主ピークの波長であると定義する。

該基本骨格化合物は、発光スペクトルのピーク波長がほぼ550 nm～660 nmの間であるので、橙色～赤色の発光材料として用いることが出来る。特にドーパント材料として好適であるが、単独の発光材料としても使用することが出来る。ドーパントとして使用する場合は、更に色純度の向上した赤色発光を得る為に該基本骨格化合物を複数混合して用いることも可能である。

また本発明の発光素子には従来から知られている一般的なドーパント材料を使用することも出来る。また、該基本骨格化合物がドーパントとして使用されるときは、これと一般的なドーパント材料を併用すること(例えばアシストドーパントなどとして)も出来る。また、該基本骨格化合物が発光素子にドーパント以外の用途(例えば正孔注入層、発光層など)として用いられているときは一般的なドーパント材料を単独で、ドーパントとして使用することも出来る。

一般的なドーパントの具体例としてはビス(ジイソプロピルフェニル)ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのペリレン誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトン誘導体やベンゾイルアセトン誘導体とフェナントロリン誘導体などを配位子とするEu錯体などの希土類錯体、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)やその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、スクアリリウム化合物、ピオラントロン化合物、ナイルレッド、5-シアノピロメテン-BF₄錯体等のピロメテン誘導体等が挙げられる。さらにイリジウムや白金の金属錯体による燐光材料を使用したドーパントが好適に使用出来る。しかし特にこれらに限定されるものではない。また2種類のドーパ

ントを混合する場合はルブレンのようなアシストドーパントを用いてホスト色素からのエネルギーを効率良く移動して色純度の向上した赤色発光を得ることも可能である。いずれの場合も高輝度特性を得るためには、量子収率が高いもの（電気エネルギーを高率で燐光又は蛍光等の発光に変えることができるもの）をドーピングすることがより好ましい。

必要に応じ、用いるドーパントの量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、通常ホスト材料に対して20質量%以下で用いる。好ましくは10質量%以下であり、更に好ましくは5質量%以下である。発光層におけるドーパント材料をホスト材料にドーピングする方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。また、ホスト材料にサンドイッチ状に挟んで使用することも可能である。この場合、一層でも二層以上ホスト材料と積層しても良い。用いるホスト材料としては、例えば前述した電子輸送性材料や正孔輸送材料に挙げた化合物（発光性化合物）などを使用することが出来る。好ましくは例えばトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、ビスチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体、トリフェニルアミン類、ビス（N-アリルカルバゾール）又はビス（N-アルキルカルバゾール）類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、アントラセン誘導体、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体、カルバゾール誘導体に代表される複素環化合物などが挙げられる。これらは単独でも用いられるが、異なる材料を積層又は混合して使用しても構わない。

以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層、正孔輸送性発光層、電子輸送性発光層、正孔阻止層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスチレンスルホン酸、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリ（メチル）（メタ）アクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルローズ、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに溶解もしくは分散させて用いることも可能である。

該基本骨格化合物は、発光材料として用いることが出来るが、発光材料として用いる場合は、例えば次のような素子の構成が挙げられる。

一般的な導電性基板の上に、(a) 正孔輸送層を設け、ここに本発明の化合物を単独で又はドーパントとして電子輸送性のホスト材料（発光材料のホスト：以下同じ）と共に積層するもの、(b) 正孔輸送層を設け、ここに本発明の化合物を単独で又はドーパントとしてホスト材料（正孔輸送性、電子輸送性又は両性の化合物材料）と共に積層し、その上に電子輸送層を形成するもの、(c) 本発明の化合物を単独で又はドーパントとして正孔輸送性のホスト材料と共に積層し、その上に電子輸送層を形成するもの等である。もちろんこれらの素子には必要に応じて正孔注入層、電子注入層及び正孔阻止層などを設けることも可能である。

該基本骨格化合物を発光材料として用いるときの素子構成としては(b)の構成が好ましく、またドーパントとしてホスト材料（正孔輸送性、電子輸送性又は両性の化合物材料）と共に積層するものが好ましく、薄膜の作成方法としては真空蒸着を用いる方法が好ましい。

該基本骨格化合物は、正孔注入材料として好適に用いることが出来る。この化合物を用いることにより、発光時の閾値電圧が低く、電力効率が向上する。これにより素子の使用電力が低減でき、安定性の向上した発光素子が得られる。

正孔注入材料として用いる場合は、次のような素子の構成が挙げられる。一般的な導電性基板の上に、該基本骨格化合物を単独で正孔注入材料として積層する。この上に先に述べたように、必要であれば正孔輸送層、発光層、電子輸送層などの薄膜をそれぞれ積層し有機層を形成する。もちろん必要に応じて電子注入層及び正孔阻止層などを設けることも可能である。さらに金属などの電極を形成することで本発明の発光素子が得られる。

本発明における有機薄膜の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法や溶媒や樹脂等に溶解・分散させてコーティングする方法（スピンコート、キャスト、ディップコートなど）、LB法、インクジェット法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。本発明において膜の均一性等を考えると抵抗加熱蒸着法が好ましい。特に数多くの芳香族置換の誘導体は化合物の立体障害があり、真空蒸着法にてきれいな膜を得ることが出来る。また該基本骨格化合物は有機溶剤への溶解性が良好であることから、本発明の化合物を溶剤に溶解させ、スピンコート法などを用いて薄膜化することも可能である。

各層の厚みは、層の構成や材料の抵抗値にもよるので限定することはできないが、通常0.5～5000 nmの間で選ばれる。好ましくは1～1000 nm、より好ましくは5～500 nmである。本発明の化合物を単独で発光層に用いるときの膜厚は0.5 nm～300 nm、好ましくは1 nm～100 nm、さらには3 nm～30 nmが好ましい。本発明の化合物をドーパントとして発光層に用いるときの膜厚はホストになる材料により異なるが0.5 nm～300 nm、好ましくは1 nm～200 nm、さらには3 nm～100 nmが好ましい。この時のホストに対する使用量としては0.01～50質量%、通常0.1～20質量%、好ましくは0.2～5質量%程度用いることが好ましい。

正孔注入層に用いるときの膜厚は0.5 nm～300 nm、好ましくは1 nm～100 nm、さらには3 nm～30 nmが好ましい。

本発明において、電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値及び電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにすることが好ましい。

該基本骨格化合物は、例えば従来から用いられている青色から緑色の発光材料と併用することにより白色発光させることもできる。好ましい青色から緑色の発光材料としては例えばアントラセン系化合物、スチルベン系化合物、キノリン系化合物などが挙げられる。併用の方法としては、前記青色～緑色又は青色と緑色の発光材料を用いた発光素子と、該基本骨格化合物を用いた赤色～オレンジの発光素子とを同時に発光させるものや、前記青色又は青色と緑色の発光材料と該基本骨格化合物を併用した白色に発光する発光素子が挙げられる。後者のよりよい形態は、前記青色から緑色又は青色と緑色の発光材料をホスト材料とし、該基本骨格化合物をドーパント材料として用いる方法である。またこの時はホスト材料に対して該基本骨格化合物を通常0.01～2質量%、更には0.1～1.0質量%程度用いるのが好ましい。このようにすることにより、各発光材料の劣化の度合いが平均化され、白色発光素子としての寿命が延びる。

本発明におけるマトリクスとは、表示のための画素が格子状に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。本願発明の発光素子を1～複数個用いてそれぞれの画素を形成することができる。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像及び文字表示には、通常一辺が300 μm以下の四角形もしくは円形の画素が用いられ、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmm

オーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる必要がある。このカラー表示は、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリックスの駆動方法としては、線順次駆動方法（パッシブタイプ）やアクティブマトリックスのどちらでもよい。線順次駆動の方が、構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリックスの方が優れるので、用途によって使い分ければよい。

本発明におけるセグメント方式とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させる方式である。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。本発明の発光素子はそれらの発光面に使用することが可能である。

なお、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

本発明の発光素子はバックライトとしても好適に用いることができる。この場合、有色光を発するものでも白色光を発するものでもいずれでも使用できる。また、照明としても好適に用いることができる。白色光を発するものは、他の従来から用いられている青色～緑色の発光材料を前記したように併用し、それぞれ同時に発光させることにより白色光が得られる。特にバックライトや照明に用いる場合は、演色性を考慮して青色と緑色の発光材料を併用するのが望ましく、直視型の表示に用いる場合は、青色～緑色の発光材料のみと併用してもよい。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ機器、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトは、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であるが本発明の発光素子を用いたバックライトは、薄型、軽量が特徴である。

本発明の発光素子は、色純度の高い橙色又は赤色の発光を与え、低エネルギーでも十分な輝度を有する。また、従来から用いられている青色～緑色の発光材料と併用することにより白色発光させることもできる。

また本発明の基本骨格を有する化合物を正孔注入層として用いることにより、発光時の閾値電圧が低く、低電圧での素子駆動が可能であり、電力効率、発光効率が高い発光素子を提供できる。

また本発明の基本骨格を有する化合物は有機エレクトロニクス、特に有機EL用材料として、好適に使用できる。また本発明の製造方法により、純度の良い縮合多環系化合物が得られ、また精製による純度の向上も容易になった。さらには、好ましい態様では溶剤中で反応を行うため、作業性についても大幅に改善される。

実施例

以下、実施例及び比較例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り質量部を、また％は質量％をそれぞれ表す。

合成例 1

(表 1 における No. 3 の化合物の合成)

(1) 窒素雰囲気下、4-エチルフェノール 3 部と水酸化カリウム 1.3 部をトルエン 60 部に溶解し、加熱還流した。5 時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と 1,5-ジクロロアントラキノン 2 部及び銅粉末 0.6 部を DMF 10 部に溶解し、3 時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体を 2-エトキシエタノールで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し、中間体である 1,5-ビス(4-エチルフェノキシ)アントラキノン 1.8 部を得た。

(2) 上記(1)で得られた中間体 0.5 部と無水塩化アルミニウム 6 部、ヒドロキノン 0.7 部及び塩化ナトリウム 4.8 部の混合物を、180℃で 10 分、さらに 160℃で 15 分加熱攪拌した。得られた反応物に希塩酸を加え、析出した固体を濾過しヒドロサルファイト-水酸化ナトリウム(5 質量%：7 質量%)水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物(No. 3 の化合物) 0.1 部を得た。この化合物の分子量は 414 である。

質量分析値：414 (サーモクエスト社 SSQ-7000 にて測定)

吸収極大 (3.3 × 10⁻⁴M、DMF 中)：507 nm、542 nm

励起波長が 566 nm のときの発光極大 (3.3 × 10⁻⁴M、DMF 中)：585 nm、609 nm

合成例 2

(表 2 における No. 125 の化合物の合成)

(1) 窒素雰囲気下、ベンゼンチオール 3.3 部と水酸化カリウム 1.9 部をトルエン 70 部に溶解し、加熱還流した。4 時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と 1,5-ジクロロアントラキノン 3.5 部及び銅粉末 0.6 部を DMF 20 部に溶解し、3 時間加熱還流した。得られた反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体を 2-エトキシエタノールで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体である、1,5-ビス(フェニルチオ)アントラキノン 3.1 部を得た。

(2) 得られた中間体 1 部と無水塩化アルミニウム 12 部、ハイドロキノン 1.2 部及び塩化ナトリウム 2.4 部の混合物を、130℃で 150 分加熱攪拌した。得られた反応物に希塩酸を加え、析出した固体を濾過しハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物(No. 125 の化合物) 0.1 部を得た。この化合物の分子量は 390 である。

質量分析値 : 390

吸収極大 (3.3×10^{-4} M, DMF 中) : 536 nm

励起波長が 577 nm のときの発光極大 (3.3×10^{-4} M, DMF 中) : 618 nm

合成例 3

文献 J. Chem. Soc., (1956), 2652 記載の方法に準じて No. 55 の化合物を合成した。

攪拌器、温度計、還流冷却器を備えた 50 ml の 4 口フラスコに、無水塩化アルミニウム 13.5 部、食塩 2.7 部、実施例 1 の (1) で得られた 1,5-ビス-(1-ナフチルオキシ)アントラキノン 1 部を加え、180℃で 10 分さらに 145℃で 15 分間加熱攪拌した。反応物に希塩酸を加え、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、粉末 0.1 部を得た。この化合物の分子量は 458 である。質量スペクトルより、目的物と共に、副生成物である塩化物が検出された。目的物に塩素が 1 分子付加した化合物を C1、2 分子付加した化合物を C1₂ とし、下記質量分析値の後ろに括弧書きで示した (以下同様に記す)。

質量分析値：458、492 (C₁)、526 (C₁₂)

融点：278～293℃

実施例 1

(本発明の製造法によるNo. 55の化合物の合成)

(1) 窒素雰囲気下、1-ナフトール50部と水酸化カリウム17部をトルエン500部に溶解し、加熱還流した。4時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、得られた析出物と1,5-ジクロロアントラキノン24部及び銅粉末7.2部をDMF500部に溶解し、5時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体を2-エトキシエタノールで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体である1,5-ビス(1-ナフチルオキシ)アントラキノン21部を得た。

(2) 攪拌器、温度計、還流冷却器を備えた500mlの4口フラスコに、硫酸84部、酢酸126部、(1)で得られた中間体21部を加え、135℃で4時間加熱攪拌した。反応液を氷水1.2lに投入し30分間攪拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析することにより、目的の化合物(化合物No. 55)2部を得た。この化合物の分子量は458である。質量分析及び¹H-NMR等により目的物が純度よく生成していることを確認した。

質量分析値：458

融点：331～332℃

¹H-NMR(CDCl₃, TMS), 7.10(d, 2H), 7.40(dd, 2H), 7.52-7.65(m, 6H), 7.84(dd, 2H), 8.18(d, 2H), 8.28(d, 2H), 8.52(dd, 2H)

吸収極大(3.3×10⁻⁴M、DMF中)：572nm、

励起波長が587nmのときの発光極大(3.3×10⁻⁴M、DMF中)：607nm、
641nm

合成例 4

(No. 51の化合物の合成)

文献 J. Chem. Soc., (1956), 2652 記載の方法に準じてNo. 51の化合物を合成した。

攪拌器、温度計、還流冷却器を備えた50mlの4口フラスコに、無水塩化アルミニウム13.5部、食塩2.7部、下記実施例2の(1)で得られた1,5-ビス(2-ナフチルオキシ)アントラキノン1部を加え、180℃で10分さらに145℃で15分間加熱攪拌した。反応物に希塩酸を加え、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、粉末0.1部を得た。この化合物の分子量は458である。質量スペクトルより、目的物と共に、副生成物である塩化物が検出された。

質量分析値：458、492 (C1)

実施例 2

(本発明の製造法によるNo. 51の化合物の合成)

(1) 窒素雰囲気下、2-ナフトール50部と水酸化カリウム17部をトルエン500部に溶解し、加熱還流した。4時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と1,5-ジクロロアントラキノン24部及び銅粉末7.2部をDMF500部に溶解し、5時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体を2-エトキシエタノールで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体である1,5-ビス(2-ナフチルオキシ)アントラキノン19部を得た。

(2) 攪拌器、温度計、還流冷却器を備えた30mlの4口フラスコに、メタンスルホン酸25部、(1)で得られた中間体1部を加え、140℃で5時間加熱攪拌した。反応液を氷水200mlに投入し30分間攪拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析することにより、目的の化合物0.1部を得た。この化合物の分子量は458である。質量分析及び¹H-NMR等により目的物が純度よく生成していることを確認した。

質量分析値：458

¹H-NMR (CDCl₃, TMS), 7.09 (d, 2H), 7.58 (d, 2H), 7.31 (dd, 2H), 7.41 (dd, 2H), 7.51 (dd, 2H), 7.59 (d, 2H), 7.72 (d, 2H), 8.01 (d, 2H), 8.09 (d, 2H)

吸収極大 (1.3 × 10⁻⁵M、DMF中) : 566 nm、

励起波長が568 nmのときの発光極大 (1.3 × 10⁻⁵M、DMF中) : 606 nm

合成例 3 及び合成例 4 に比べて、実施例 1 及び実施例 2 で得られた化合物は、副生成物が少なく比較的純度の良い縮合多環系化合物が得られ、また精製による純度の向上も容易になった。さらには、溶剤中で反応を行うため、作業性についても大幅に改善され、また反応のスケールを大きくすることも可能になった。

実施例 3

(表 1 における No. 9 の化合物の合成：本発明の化合物の一般式 (5) で表される化合物の例)

(1) 窒素雰囲気下、4-フェニルフェノール 4.3 部と水酸化カリウム 1.5 部をトルエン 80 部に溶解し、加熱還流した。5 時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と 1,5-ジクロロアントラキノン 2 部及び銅粉末 0.6 部を DMF 10 部に溶解し、3 時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体を 2-エトキシエタノールで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し、中間体である 1,5-ビス(4-フェニルフェノキシ)アントラキノン 0.6 部を得た。

(2) 得られた中間体 0.6 部と無水塩化アルミニウム 6 部、ハイドロキノン 0.7 部及び塩化ナトリウム 1.2 部の混合物を、180℃で 10 分さらに 160℃で 15 分加熱攪拌した。反応物に希塩酸を加え、析出した固体を濾過しハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物 (No. 9 の化合物) 0.1 部を得た。この化合物の分子量は 510 である。

質量分析値：510 (サーモクエスト社 SSQ-7000 にて測定。以下同様)

吸収極大 (3.3×10^{-4} M、DMF 中)：521 nm、558 nm

励起波長が 585 nm のときの発光極大 (3.3×10^{-4} M、DMF 中)：604 nm、630 nm

実施例 4

(表 1 における No. 10 の化合物の合成：本発明の化合物の一般式 (5) で表される化合物の例)

化合物No. 9の合成における4-フェニルフェノールの代わりに2-フェニルフェノールを用いた以外は実施例3と同様に合成し、中間体(1,5-ビス(2-フェニルフェノキシ)アントラキノン)3部を得、さらに得られた中間体1部を用いて同様の製造法にて目的の化合物(No. 10の化合物)0.1部を得た。この化合物の分子量は510である。

質量分析値: 510

吸収極大(3.3×10^{-4} M, DMF中): 518 nm, 554 nm

励起波長が581 nmのときの発光極大(3.3×10^{-4} M, DMF中): 601 nm, 624 nm

実施例5

(本発明の製造法によるNo. 39の化合物の合成: 本発明の化合物の一般式(5)で表される化合物の例)

(1) 窒素雰囲気下、2,4-ジフェニルフェノール1部と水酸化カリウム0.8部をトルエン60部に溶解し、加熱還流した。5時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、得られた析出物と1,5-ジクロロアントラキノン1部及び銅粉末0.3部をDMF10部に溶解し、3時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体をトルエンで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体1.3部を得た。

(2) 得られた中間体1.2部をメタンスルホン酸30部に加え、130℃で3時間加熱攪拌した。反応液を氷水100 mlに投入し30分間攪拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析することにより、目的の化合物(No. 39の化合物)0.5部を得た。

質量分析: $M=662$ ($mw=662$) (サーモクエスト社SSQ-7000にて測定)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS), 6.90 (d, 2H), 7.33-7.80 (m, 24H), 8.24 (d, 2H), 8.43 (d, 1H)

吸収極大(3.3×10^{-5} M, DMF中): 553 nm

励起波長が557 nmのときの発光極大(3.3×10^{-5} M, DMF中): 584 nm

実施例 6

(本発明の製造法による No. 40 の化合物の合成：本発明の化合物の一般式 (5) で表される化合物の例)

(1) 窒素雰囲気下、4-フルオロフェノール 3.2 部と水酸化カリウム 1.6 部をトルエン 40 部に溶解し、加熱還流した。5 時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と 1,5-ジクロロアントラキノン 1 部及び銅粉末 0.5 部を DMF 20 部に溶解し、3 時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体をトルエンで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体 2 部を得た。

(2) 得られた中間体 1.5 部をメタンスルホン酸 3.7 部に加え、140℃で 4 時間加熱攪拌した。反応液を氷水 200 ml に投入し 30 分間攪拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析することにより、目的の化合物 (No. 40 の化合物) 0.4 部を得た。

質量分析：M=394 (mw=394) (サーモクエスト社 SSQ-7000 にて測定)
1H-NMR (CDCl₃, TMS), 6.97 (d, 2H), 7.01-7.08 (m, 2H), 7.15-7.20 (m, 2H), 7.42 (dd, 2H), 7.90-7.95 (m, 2H), 8.09 (d, 2H)

吸収極大 (3.3 × 10⁻⁵M, DMF 中) : 552 nm

励起波長が 553 nm のときの発光極大 (3.3 × 10⁻⁵M, DMF 中) : 580 nm

実施例 7

(本発明の製造法による No. 97 の化合物の合成：本発明の化合物の一般式 (5) で表される化合物の例)

(1) 雰囲気下、4-クロロ-1-ナフトール 5.2 部と水酸化カリウム 1.5 部をトルエン 50 部に溶解し、加熱還流した。5 時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と 1,5-ジクロロアントラキノン 1 部及び銅粉末 0.5 部を DMF 20 部に溶解し、3 時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体をトルエンで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体 1.9 部を得た。

(2) 得られた中間体 1 部をメタンスルホン酸 2.5 部に加え、150℃で3時間加熱攪拌した。反応液を氷水 150 ml に投入し 30 分間攪拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析することにより、目的の化合物 (No. 97 の化合物) 0.2 部を得た。

吸収極大 (3.3×10^{-5} M、DMF 中) : 580 nm

励起波長が 582 nm のときの発光極大 (3.3×10^{-5} M、DMF 中) : 607 nm

実施例 8

(本発明の製造法による No. 43 の化合物の合成：本発明の化合物の一般式 (5) で表される化合物の例)

(1) 窒素雰囲気下、4-ブロモフェノール 1.3 部と水酸化カリウム 4 部をトルエン 100 部に溶解し、加熱還流した。5 時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、析出物と 1,5-ジクロロアントラキノン 5 部及び銅粉末 2 部を DMF 100 部に溶解し、3 時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体をトルエンで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し中間体 2 部を得た。

(2) 得られた中間体 1 部をメタンスルホン酸 2.5 部に加え、150℃で2.5時間加熱攪拌した。反応液を氷水 100 ml に投入し 30 分間攪拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析することにより、目的の化合物 (No. 43 の化合物) 0.1 部を得た。

質量分析：M=516 (mw=516) (サーモクエスト社 SSQ-7000 にて測定)

吸収極大 (3.3×10^{-5} M、DMF 中) : 553 nm

励起波長が 555 nm のときの発光極大 (3.3×10^{-5} M、DMF 中) : 579 nm

実施例 9

(本発明の製造法による No. 93 の化合物の合成：本発明の化合物の一般式 (5) で表される化合物の例)

(1) 窒素雰囲気下、4-フルオロ-4'-ヒドロキシビフェニル4.5部、水酸化カリウム1.3部、1,4-ジクロロアントラキノン1.7部をDMF20部に溶解し、130℃で3時間加熱撹拌した。反応液を水に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、1,4ビス-(4-(4'-フルオロフェニル)フェノキシ)アントラキノン)2.6部を得た。

(2) (1)で得られた1,4ビス-(4-(4'-フルオロフェニル)フェノキシ)アントラキノン)2.6部をメタンスルホン酸60部に加え、110℃で3時間加熱撹拌した。反応液を氷水200mlに投入し30分間撹拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析することにより、目的の化合物(No. 93の化合物)0.2部を得た。質量分析及び¹H-NMR等により目的物が純度よく生成していることを確認した。

質量分析: M=546 (MW=546) (サーモクエスト社SSQ-7000にて測定)
¹H-NMR(CDCl₃, TMS), 6.99(d, 2H), 7.16(dd, 4H), 7.35-7.64(m, 12H), 8.19(d, 2H), 8.55-8.36(s, 2H)

実施例10

(一般式(15)の誘導体(中間体)及びNo. 126の化合物の合成: 本発明の化合物の一般式(6)で表される化合物の例)

(1) 1,5-ビス(4-ブromoフェノキシ)アントラキノン10部、水酸化カリウム8部、4-トルエンチオール9部をDMF100部に加え、110℃で3時間加熱撹拌した。冷却後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、中間体(1,5-ビス(4-メチルフェニルチオ)アントラキノン)6.5部を得た。

(2) 前記中間体6.5部と無水塩化アルミニウム7.3部、ハイドロキノン7.3部及び塩化ナトリウム15部の混合物を、130℃で150分加熱撹拌した。反応物に水を加え、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物(No. 126の化合物)1.6部を得た。

質量分析: M=418 (mw=418) (サーモクエスト社SSQ-7000にて測定)
¹H-NMR(CDCl₃, TMS), 2.40(s, 6H), 7.06(d, 2H), 7.20-7.39(m, 6H), 7.71(d, 2H), 8.12(d, 2H)
 吸収極大(1.0×10⁻⁵M, DMF中): 537 nm

発光極大 (1.0×10^{-5} M、DMF中) : 609 nm

実施例 1 1

(No. 129の化合物の合成: 本発明の化合物の一般式(6)で表される化合物の例)

1, 5-ビス(2-メチルフェニルチオ)アントラキノン10部と無水塩化アルミニウム112部、ハイドロキノン11部及び塩化ナトリウム24部の混合物を、130℃で150分加熱攪拌した。反応物に水を加え、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物(No. 129の化合物)2.4部を得た。

質量分析: $M = 418$ ($mw = 418$) (サーモクエスト社SSQ-7000にて測定)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS), 2.80 (s, 6H), 7.06 (s, 2H), 7.19-7.37 (m, 6H), 7.70 (d, 2H), 8.13 (d, 2H)

吸収極大 (1.1×10^{-5} M、DMF中) : 537 nm

発光極大 (1.1×10^{-5} M、DMF中) : 610 nm

実施例 1 2

(No. 133の化合物の合成: 本発明の化合物の一般式(6)で表される化合物の例)

1, 5-ビス(4-フェニルフェニルチオ)アントラキノン1部と無水塩化アルミニウム12部、ハイドロキノン7.3部及び塩化ナトリウム15部の混合物を、130℃で150分加熱攪拌した。反応物に水を加え、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物(No. 133の化合物)0.2部を得た。

質量分析: $M = 542$ ($mw = 542$) (サーモクエスト社SSQ-7000にて測定)

吸収極大 (1.1×10^{-5} M、DMF中) : 555 nm

発光極大 (1.1×10^{-5} M、DMF中) : 637 nm

実施例 1 3

(No. 134の化合物の合成: 本発明の化合物の一般式(6)で表される化合物の例)

1, 5-ビス(2-フェニルフェニルチオ)アントラキノン部と無水塩化アルミニウム48部、ハイドロキノ4.8部及び塩化ナトリウム9.4部の混合物を、130℃で150分加熱攪拌した。反応物に水を加え、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析し、目的の化合物(No. 134の化合物)0.9部を得た。

質量分析: M=542 (mw=542) (サーモクエスト社SSQ-7000にて測定)
1H-NMR(CDCl₃, TMS), 7.30(m, 2H), 7.41(m, 4H), 7.49(m, 6H), 7.67(m, 6H), 7.90(d, 2H), 8.21(d, 2H)

吸収極大(1.0×10⁻⁵M, DMF中): 553 nm

発光極大(1.0×10⁻⁵M, DMF中): 635 nm

実施例14

(本発明の製造法によるNo. 311の化合物の合成: 本発明の化合物の一般式(7)で表される化合物の例)

(1) 窒素雰囲気下、4-フェニルフェノール6部と水酸化カリウム1.8部をトルエン60部に溶解し、加熱還流した。5時間攪拌した後、冷却し析出した固体を濾過した。続いて窒素気流下、得られた析出物と1, 4-ジクロロアントラキノン2.5部及び銅粉末0.9部をDMF20部に溶解し、3時間加熱還流した。反応液を水酸化カリウム水溶液に投入し、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥した。次いでトルエンを用いて無機物を除去し、得られた固体を2-エトキシエタノールで再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し、1, 4-ビス-(4-フェニルフェノキシアントラキノン)2部を得た。

(2) 上記(1)で得られた1, 4-ビス-(4-フェニルフェノキシアントラキノン)2部をメタンスルホン酸50部に加え、110℃で3時間加熱攪拌した。反応液を氷水200mlに投入し30分間攪拌した後、析出した固体を濾過し、ハイドロサルファイト-水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、次いでトルエンで晶析することにより、目的の化合物(表5におけるNo. 311の化合物)0.1部を得た。質量分析及び¹H-NMR等により目的物が純度よく生成していることを確認した。

質量分析: M=510 (MW=510) (サーモクエスト社SSQ-7000にて測定)

^1H -NMR (CDCl₃, TMS), 6.74 (s, 2H), 7.15 (d, 2H), 7.35–7.53 (m, 10H), 7.57–7.64 (m, 4H), 8.18 (d, 2H), 8.55–8.63 (m, 2H)

吸収極大 (3.3 × 10⁻⁴M, DMF中) : 610 nm

励起波長が 610 nm のときの発光極大 (3.3 × 10⁻⁴M, DMF中) : 646 nm

実施例 15

(本発明の化合物の熱分析)

本発明素子に用いる化合物の熱分析を示差走査熱量計 (Differential scanning calorimetry: DSC) にて測定した。融点及び測定可能なものに関しては T_g 点を測定した。表 9 に測定データを示す。

表 9

| 化合物 No | T _g 点 (°C) | 融点 (°C) |
|--------|-----------------------|---------|
| 1 | 74 | 265 |
| 2 | 90 | 282 |
| 9 | 118 | 234 |
| 10 | 124 | 287 |
| 40 | — | 345 |
| 41 | — | 354 |
| 43 | — | 373 |
| 51 | 162 | 265 |
| 55 | 115 | 331 |
| 93 | — | 343 |
| 95 | 121 | 277 |
| 96 | 162 | 291 |
| 99 | 163 | 296 |

結果から明らかなように本発明の化合物はハロゲン原子や置換されていても良い脂肪族炭化水素残基、置換されていても良い芳香族残基を導入することで融点や T_g 点の上昇が見られる。特に一般式 (5) で表される化合物はハロゲン原子、置換されていても良い

芳香族残基を導入することで熱的に安定になった。また一般式(6)で表される化合物は置換されていても良い脂肪族炭化水素残基を導入することでも十分に熱的に安定な化合物となることが分かった。そのため有機エレクトロニクス材料、特に有機EL素子用の材料に好適に使用でき、耐久性等の向上が期待される。

実施例 16

(No. 1の化合物を発光層として用いた素子の作成及び評価)

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(東京三容真空(株)製、 $14\Omega/\square$ 以下)を $25\times 25\text{mm}$ に切断、エッチングを行った。得られた基板を中性洗剤で10分間超音波洗浄、イオン交換水で5分 \times 2回超音波洗浄、アセトンで5分 \times 2回超音波洗浄、続いてイソプロピルアルコールで5分間 \times 2回超音波洗浄し、この基板を素子作製の直前に10分間UV-オゾン洗浄し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $3.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、まず正孔注入材料として銅フタロシアニンを10nmの厚さに蒸着し、引き続き正孔輸送材料としてN,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン(α -NPD)を50nmの厚さに蒸着し、正孔輸送層を形成した。次に発光材料として表1におけるNo. 1の化合物を30nmの厚さに蒸着して発光層を形成し、次に電子輸送層としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(AIQ3)を30nmの厚さに蒸着した。さらにMg-Ag(91:9%)合金を200nm蒸着して陰極を形成し、 $2\times 2\text{mm}$ 角の発光素子を作製した。

この発光素子は、16Vで $90\text{cd}/\text{m}^2$ のダークスポットの無い均質な発光が得られた。そのときの発光色はXYZ表色系色度座標において($x=0.57$, $y=0.41$) (以下同様)の赤橙色を示した。

実施例 17

(No. 1の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

実施例16と同様にして処理した基板を真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $3.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、まず正孔輸送材料としてN,N'-ジフェニル-N,N'- α -ナフチル-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン(α -NPD)を50nmの厚さに蒸着し正孔輸送層を形成した。次に発光材

料のホストとしてトリス（８－キノリノラト）アルミニウム（A1Q3）を用い、ドーパントとしてNo. 1の化合物をホストに対して2.5%になるように用い、30nmの厚さに共蒸着し、発光層を形成した。引き続き、電子輸送層としてトリス（８－キノリノラト）アルミニウム（A1Q3）を30nmの厚さに蒸着した。次にMg-Ag（91:9%）合金を200nm蒸着して陰極を形成し、2×2mm角の発光素子を作製した。この発光素子は18Vで3320cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において（0.55、0.45）の橙色を示した。（図1を参照）

実施例18

（No. 3の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価）

発光材料のドーパントとしてNo. 1の化合物の代わりにNo. 3の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例17と同様にして発光素子を作成した。この発光素子では20Vで432cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において（0.55、0.45）の橙色を示した。

実施例19

（No. 9の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価）

発光材料のドーパントとしてNo. 1の化合物の代わりにNo. 9の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例17と同様にして発光素子を作成した。この発光素子では16Vで3480cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において（0.62、0.37）の赤橙色を示した。

実施例20

（No. 9の化合物を発光層として用いた素子の作成及び評価）

実施例16と同様にして処理した基板を真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 3.0×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、まず正孔輸送材料としてN, N'-ジフェニル-N, N'- α -ナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'

ージアミン (α -NPD) を 50 nm の厚さに蒸着し正孔輸送層を形成した。次に発光材料として表 1 における No. 9 の化合物を 30 nm の厚さに蒸着し、電子輸送層としてトリス (8-キノリノラト) アルミニウム (AlQ3) を 30 nm の厚さに順次蒸着した。次に Mg-Ag (91 : 9 %) 合金を 200 nm 蒸着して陰極を形成し、 2×2 mm 角の発光素子を作製した。この発光素子では 18 V で 98 cd/m^2 のダークスポットの無い均質な発光が得られた。そのときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.63, 0.36) の赤色を示した。

実施例 2 1

(No. 55 の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとして No. 1 の化合物の代わりに No. 55 の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例 1 7 と同様にして発光素子を作成した。この発光素子では 17 V で 1220 cd/m^2 のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m^2 のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.65, 0.35) の赤色を示した。

実施例 2 2

(No. 51 の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとして No. 1 の化合物の代わりに合成例 4 で得られた No. 51 の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例 1 7 と同様にして発光素子を作成した。この発光素子では 19 V で 1230 cd/m^2 のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m^2 のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.63, 0.36) の赤色を示した。

実施例 2 3

(文献記載の製造方法で得た No. 51 の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとして合成例 4 で得られた No. 51 の化合物を用いホストに対して 1 % になるように発光素子を作製した以外は、実施例 2 2 と同様にして発光素子を作成した。この発光素子では 16 V で 4030 cd/m^2 のダークスポットの無い均質な発

光が得られた。100 cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において（0.61、0.37）の赤色を示した。

実施例 2 4

（本発明の製造方法で得たNo. 51の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価）

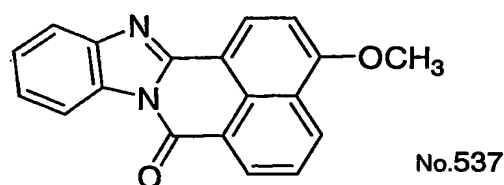
発光材料のドーパントとして実施例2で得られたNo. 51の化合物を用いホストに対して1%になるように発光素子を作製した以外は、実施例23と同様にして発光素子を作成した。この発光素子では16 Vで4320 cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において（0.64、0.36）の赤色を示した。

実施例23及び実施例24を比較し、本発明の製造法を用いて合成された化合物のほうが輝度の向上及び発光色の赤色化が見られ、好ましいことが分かった。

実施例 2 5

（No. 55の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価）

発光材料のホスト材料としてA1Q3の代わりに下記式で示すNo. 537の化合物を用い、ドーパントとしてNo. 1の化合物の代わりにNo. 55の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例17と同様にして発光素子を作成した。この発光素子では15 Vで233 cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。そのときの発光色はXYZ表色系色度座標において（0.66、0.34）の赤色を示した。



実施例 2 6

（No. 10の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価）

発光材料のドーパントとしてNo. 1の化合物の代わりに表1におけるNo. 10の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例17と同様にして発光素子を作成した。この発光素子では18Vで2400cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.62, 0.38)の赤橙色を示した。

実施例27

(No. 125の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとしてNo. 1の化合物の代わりにNo. 125の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例17と同様にして発光素子を作成した。この発光素子では19Vで2810cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.64, 0.36)の赤橙色を示した。

実施例28

(No. 125の化合物を発光層として用いた素子の作成及び評価)

発光材料としてNo. 9の化合物の代わりにNo. 125の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例20と同様にして発光素子を作成した。この発光素子では17Vで136cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.63, 0.35)の赤橙色を示した。

実施例29

(No. 9の化合物を発光層のドーパントとして用いて得た白色発光素子の作成及び評価)

実施例16と同様にして処理した基板に、抵抗加熱蒸着法によって、まず正孔輸送材料としてN, N'-ジフェニル-N, N'- α -ナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(α -NPD)を50nmの厚さに蒸着し正孔輸送層を形成した。次に発光材料のホストとして4, 4'-ビス(ジフェニルビニレニル)-ビフェニル(DPVBi)を用い、ドーパントとしてNo. 9の化合物をホストに対して0.42%になるように用い、30nmの厚さに共蒸着し発光層を形成し、次に電子輸送層としてトリス(8-キノリノ

ラト) アルミニウム (A1Q3) を 30 nm の厚さに順次蒸着した。次に Mg-Ag (91:9%) 合金を 200 nm 蒸着して陰極を形成し、2×2 mm 角の発光素子を作製した。この発光素子では 18 V で 13500 cd/m² のダークスポットの無い均質な発光が得られた。4500 cd/m² のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.38、0.35) の白色を示した。

実施例 30

(No. 39 の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとして No. 1 の化合物の代わりに No. 39 の化合物を用い、ホストに対して 1% になるように発光素子を作製した以外は、実施例 17 と同様にして発光素子を作成した。この発光素子は 18 V で 22400 cd/m² のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m² のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.57、0.43) の橙色を示した。

実施例 31

(No. 40 の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとして No. 39 の化合物の代わりに No. 40 の化合物を用いた以外は、実施例 30 と同様にして発光素子を作成した。この発光素子は、15 V で 10200 cd/m² のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m² のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.59、0.41) の橙色を示した。

実施例 32

(No. 43 の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとして No. 39 の化合物の代わりに No. 43 の化合物を用いた以外は、実施例 30 と同様にして発光素子を作成した。この発光素子は、15 V で 8000 cd/m² のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m² のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.57、0.42) の橙色を示した。

実施例 33

(No. 97 の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとしてNo. 39の化合物の代わりにNo. 97の化合物を用いた以外は、実施例30と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子は16Vで4420cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.63、0.35)の赤色を示した。

実施例34

(No. 126の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとしてNo. 39の化合物の代わりにNo. 126の化合物を用い、ホストに対して4質量%になるように発光素子を作製した以外は、実施例30と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子は16Vで最高輝度2920cd/m²のダークスポットの無い均質な発光を与えた。又、100cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.65、0.35)の赤色を示した。

実施例35

(No. 129の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとしてNo. 126の化合物の代わりにNo. 129の化合物を用いた以外は実施例34と同様にして本発明の発光素子を作成した。

この発光素子は、16Vで最高輝度3320cd/m²のダークスポットの無い均質な発光を与えた。又、100cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.65、0.35)の赤色を示した。

実施例36

(No. 133の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとしてNo. 126の化合物の代わりにNo. 133の化合物を用いてホストに対して1.5%になるように共蒸着した以外は、実施例34と同様にして本発明の発光素子を作成した。

この発光素子は、17 Vで最高輝度3160 cd/m²のダークスポットの無い均質な発光を与えた。又、100 cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.65、0.34)の赤色を示した。

実施例 37

(No. 134の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとしてNo. 126の化合物の代わりにNo. 134の化合物を用いてホストに対して3%になるように共蒸着した以外は、実施例34と同様にして本発明の発光素子を作成した。

この発光素子は、18 Vで最高輝度1740 cd/m²のダークスポットの無い均質な発光を与えた。又、100 cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.66、0.34)の赤色を示した。

実施例 38

(No. 311の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のドーパントとしてNo. 1の化合物の代わりにNo. 311の化合物を用い、発光素子を作製した以外は、実施例17と同様にして発光素子を作成した。

この発光素子は18 Vで887 cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.65、0.34)の赤色を示した。

実施例 39

(No. 10の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

実施例16と同様にして処理した基板を真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 3.0×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、正孔輸送材料としてN, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン(α NPD)を50 nmの厚さに蒸着し、正孔輸送層を形成した。次に発光材料のうちホストとして4, 4'-ビス(9-カルバゾリル)-ビフェニルを、ドーパントとしてホストに対して3%になるようにNo. 10の化合物を30 nmの厚さに共蒸着し発光層を形成した。引き続き、電子輸送層としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A

1 Q 3) を 30 nm の厚さに蒸着した。次に Mg-Ag (91 : 9 %) 合金を 200 nm 蒸着して陰極を形成し、2 × 2 mm 角の発光素子を作製した。

この発光素子は 16 V で 2290 cd/m² のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m² のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.54, 0.44) の黄色を示した。

実施例 40

(No. 10 の化合物を発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

発光材料のホスト材料として 4, 4'-ビス(9-カルバゾリル)-ビフェニルの代わりに 9, 10-ビス(2-ナフタレニル)アントラセンを用い、発光素子を作製した以外は、実施例 39 と同様にして発光素子を作成した。この発光素子では 15 V で 5400 cd/m² のダークスポットの無い均質な発光が得られた。そのときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.56, 0.44) のオレンジ色を示した。

実施例 41

(No. 10 の化合物を正孔輸送性発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

実施例 16 と同様にして処理した基板を真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 3.0×10^{-4} Pa 以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、正孔輸送性発光層のホストとして N, N'-ジフェニル-N, N'- α -ナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン (α -NPD) を、ドーパントとしてホストに対して 3 % になるように No. 10 の化合物を 50 nm の厚さに共蒸着し正孔輸送性発光層を形成した。引き続き、電子輸送層としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム (AlQ3) を 60 nm の厚さに蒸着した。次に Mg-Ag (91 : 9 %) 合金を 200 nm 蒸着して陰極を形成し、2 × 2 mm 角の発光素子を作製した。この発光素子は 17 V で 15400 cd/m² のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100 cd/m² のときの発光色は XYZ 表色系色度座標において (0.55, 0.45) の黄橙色を示した。

実施例 42

(No. 10の化合物を正孔輸送性発光層のドーパントとして用いた素子の作成及び評価)

正孔輸送性発光層のドーパントとしてホストに対して50%になるようにNo. 10の化合物を共蒸着し正孔輸送性発光層を形成した以外は実施例41と同様にして発光素子を作成した。この発光素子は16Vで2280cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.62、0.37)の橙色を示した。

本発明の化合物が正孔輸送性発光層のドーパントとして機能することが分かった。

実施例43

(No. 1の化合物を正孔輸送層兼発光層として用いた素子の作成及び評価)

実施例16と同様にして処理した基板を真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 3.0×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、正孔輸送層兼発光層として表1におけるNo. 1の化合物を40nmの厚さに蒸着し、電子輸送層としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1Q3)を60nmの厚さに蒸着した。次にMg-Ag(91:9%)合金を200nm蒸着して陰極を形成し、2×2mm角の発光素子を作製した。この発光素子では15Vで546cd/m²のダークスポットの無い均質な発光が得られた。100cd/m²のときの発光色はXYZ表色系色度座標において(0.64、0.35)の赤色を示した。

本発明の化合物が正孔輸送層兼発光層として機能することが分かった。

実施例44

(No. 1の化合物を正孔注入材料として用いた素子の作成及び評価)

実施例16と同様にして処理した基板を真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 3.0×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、正孔注入材料として化合物No. 1を10nmの厚さに蒸着し、引き続き正孔輸送材料としてN, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン(α NPD)を50nmの厚さに蒸着し、正孔輸送層を形成した。次に発光材料として電子輸送性発光層としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1Q3)を60nmの厚さに蒸着

した。さらにMg-Ag (91:9%)合金を200nm蒸着して陰極を形成し、2×2mm角の発光素子を作製した。

この発光素子の最高輝度は14Vにおいて15000cd/m²でダークスポットの無い均質な発光が得られた。電流効率は100mA/cm²のとき3.44cd/Aを、電力効率は10mA/cm²の時の1.51m/Wを示した。又、発光輝度が1cd/m²以上となる閾値電圧は4.5Vであった。(図2を参照)

実施例45～50

実施例44と同様にして発光素子を作成した。正孔注入層は実施例44のNo. 1の代わりに表中に示す化合物を用いた。結果を表9に示す。それぞれ、電流効率(c d/A)は100mA/cm²のときの値である、また閾値電圧(V)は発光輝度が1cd/m²以上となる電圧を示し、電力効率(1m/W)は10mA/cm²のときの値である。

比較例1, 2

実施例1と同様にして発光素子を作成した。正孔注入層は実施例1のNo. 1の代わりに比較例1では銅フタロシアニンを用い、比較例2では正孔注入層を設けなかった。結果を表9に示す。

表9

| 実施例 | 化合物 No. | 電流効率 | 閾値電圧 | 電力効率 |
|-----|----------|------|------|------|
| 44 | 1 | 3.4 | 4.5 | 1.5 |
| 45 | 2 | 3.4 | 5.3 | 1.3 |
| 46 | 9 | 3.1 | 5.3 | 1.3 |
| 47 | 39 | 3.4 | 5.0 | 1.3 |
| 48 | 40 | 3.2 | 3.3 | 1.5 |
| 49 | 126 | 3.3 | 4.8 | 1.4 |
| 50 | 129 | 3.1 | 4.8 | 1.3 |
| 比較例 | 化合物 | 電流効率 | 閾値電圧 | 電力効率 |
| 1 | 銅フタロシアニン | 3.0 | 5.5 | 1.2 |
| 2 | なし | 3.0 | 7.2 | 1.1 |

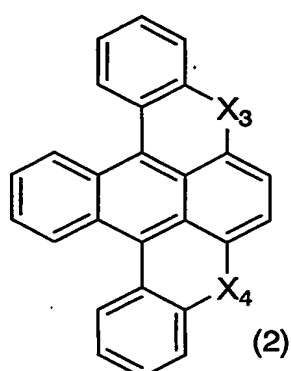
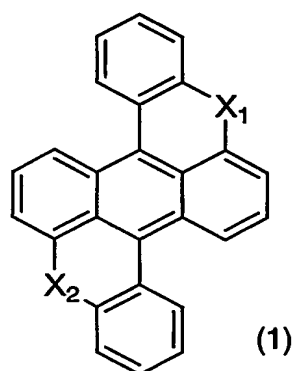
実施例及び比較例より明らかなように、本発明における化合物を使用することにより、閾値電圧が低下し、電力効率の向上がみられた。これにより素子の使用電力が低減でき、安定性の向上した発光素子が得られる。

産業上の利用可能性

本発明の化合物を用いて得られる発光素子は、色純度の高い橙色又は赤色の発光を与え、低エネルギーでも十分な輝度を有する。また低電圧での素子駆動が可能であり、発光効率が高い発光素子を提供できるものである。又、本発明で用いる前記化合物は成膜性が良好であり、実用的な安定性、寿命を有する発光素子を提供することが出来る。

請求の範囲

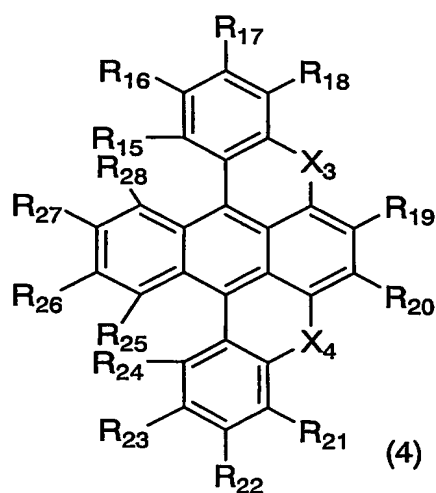
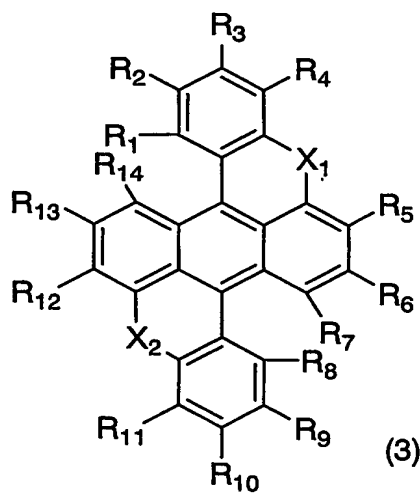
1. 陽極と陰極の間に、1層又は複数層の有機薄膜が形成された、電気エネルギーにより発光する素子であって、前記有機薄膜が下記一般式(1)又は(2)



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は NR_{29} を表す。 R_{29} は水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有してもよい芳香族残基を表す。)

で表される基本骨格を有する化合物を含有することを特徴とする発光素子。

2. 一般式(1)又は(2)で表される基本骨格を有する化合物が下記一般式(3)又は(4)



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は一般式(1)及び(2)におけるのと同じ意味を表す。又、 $R_1 \sim R_{28}$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。一般式(3)の $R_1 \sim R_{14}$ と R_{29} 及び一般式(4)の $R_{15} \sim R_{29}$ で表される置換基は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い)

で表される化合物である請求の範囲第1項に記載の発光素子。

3. 一般式(3)又は(4)において X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 が酸素原子又は硫黄原子である請求の範囲第2項に記載の発光素子。

4. 一般式(3)又は(4)において $R_1 \sim R_4$ 、 $R_8 \sim R_{11}$ 、 $R_{15} \sim R_{18}$ 、 $R_{21} \sim R_{24}$ の近接する基同志が互いに連結して置換基を有しても良い環を形成している請求の範囲第2項又は第3項に記載の発光素子。

5. 一般式(3)又は(4)における R_1 と R_2 及び／又は R_3 と R_4 及び／又は R_8 と R_9 及び／又は R_{10} と R_{11} 及び／又は R_{15} と R_{16} 及び／又は R_{17} と R_{18} 及び／又は R_{21} と R_{22} 及び／又は R_{23} と R_{24} が互いに連結して置換基を有しても良い芳香環を形成している請求の範囲第2項～第4項のいずれか一項に記載の発光素子。

6. 一般式(3)又は(4)における $R_1 \sim R_{29}$ で表される置換基が置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素残基又は置換もしくは未置換の芳香族残基である請求の範囲第2項～第5項のいずれか一項に記載の発光素子。

7. 一般式(3)及び(4)において $R_1 \sim R_{29}$ で表される置換基がハロゲン原子又はハロゲン原子を有する芳香族残基又はハロゲン原子を有する脂肪族炭化水素残基である請求の範囲第2項～第6項のいずれか一項に記載の発光素子。

8. ハロゲン原子が臭素原子又はフッ素原子であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の発光素子。

9. 一般式(3)で表される化合物の X_1 及び X_2 はそれぞれ独立に酸素原子又は硫黄原子； R_1 はH、F、 CH_3 、Ph又は CF_3 を； R_2 はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9$ 、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、 OCH_3 、 OPh 、F、Cl、Br、I、CN、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、CHO、COOH、 COOCH_3 、 COOPh 、 COPh 又は CF_3 を； R_3 はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9$ 、 OCH_3 、 OPh 、 NO_2 、OH、F、 CF_3 、 C_2F_5 又はPhを； R_4 はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9$ 、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、 OCH_3 、 OPh 、F、Cl、Br、I、CN、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、CHO、COOH、 COOCH_3 、 COOPh 、 COPh 又は CF_3 を； R_8 はH、F、 CH_3 、Ph又はC

F_3 を; R_9 はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 $t-C_4H_9$ 、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、 OCH_3 、OPh、F、Cl、Br、I、CN、 $N(CH_3)_2$ 、CHO、COOH、 $COOCH_3$ 、COOPh、COPh又は CF_3 を; R_{10} はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 $t-C_4H_9$ 、 OCH_3 、OPh、 NO_2 、OH、F、 CF_3 、 C_2F_5 又はPhを; R_{11} はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 $t-C_4H_9$ 、Cy、Ph、MPh、Np、Th、Py、 OCH_3 、OPh、F、Cl、Br、I、CN、 $N(CH_3)_2$ 、CHO、COOH、 $COOCH_3$ 、COOPh、COPh又は CF_3 であり、 $R_5 \sim R_7$ 及び $R_{12} \sim R_{14}$ はHである請求の範囲第2項～第8項のいずれか一項に記載の発光素子（ここでPhはフェニル基を、MPhは4-メチルフェニル基を、Npはナフチル基を、Thは2-チエニル基を、Pyは2-ピリジル基を、Cyはシクロヘキシル基をそれぞれ示す）。

10. 有機薄膜が少なくとも正孔輸送層と発光層との積層構造を有する請求の範囲第2項～第9項のいずれか一項に記載の発光素子。

11. 陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極の順で積層されていることを特徴とする請求の範囲第1項～第10項のいずれか一項に記載の発光素子。

12. 陽極と陰極の間に少なくとも正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層が積層されていることを特徴とする請求の範囲第1項～第11項のいずれか一項に記載の発光素子。

13. 一般式(1)又は(2)で表される基本骨格を有する化合物を発光層における発光材料のホストとして含むことを特徴とする請求の範囲第1項～第12項のいずれか一項に記載の発光素子。

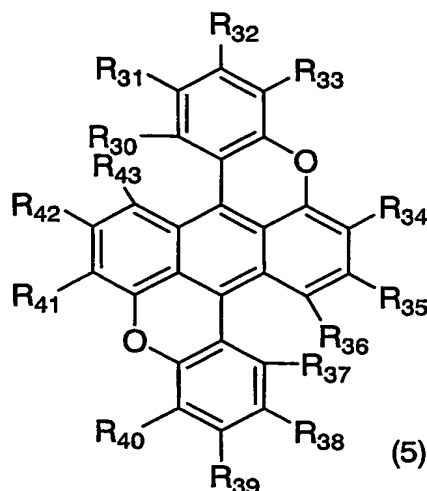
14. 一般式(1)又は(2)で表される基本骨格を有する化合物を発光層におけるドーパントとして含むことを特徴とする請求の範囲第1項～第13項のいずれか一項に記載の発光素子。

15. 青色～緑色の発光材料を併用することにより白色発光させることを特徴とする請求の範囲第1項～第14項のいずれか一項に記載の発光素子。

16. 請求の範囲第12項に記載の正孔注入層に前記一般式(1)又は(2)で表される基本骨格を有する化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第15項のいずれか一項に記載の発光素子。

17. マトリクス及び／又はセグメント方式によって表示するディスプレイであることを特徴とする請求の範囲第1項～第16項のいずれか一項に記載の発光素子。

18. 一般式(5)



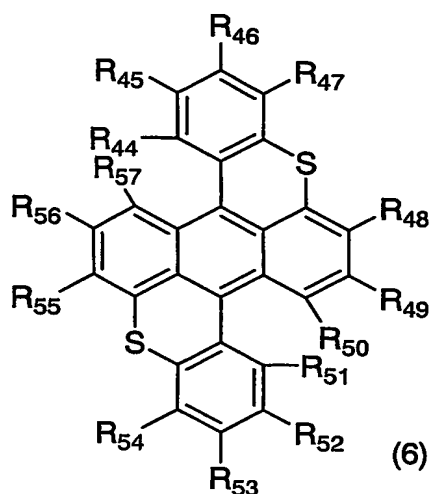
(式中、 $R_{30} \sim R_{43}$ は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；置換基として芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有していてもよいアルキル基；置換基として芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有していてもよい芳香族残基であり、かつ、 $R_{30} \sim R_{43}$ のうち少なくとも1つは芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基、又はハロゲン原子である。 $R_{30} \sim R_{43}$ は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有してもよい環を形成しても良い、ただし、その場合、 R_{30} と R_{31} 及び R_{37} と R_{38} 、又は R_{32} と R_{33} 及び R_{39} と R_{40} が連結して非置換ベンゼン環を形成しかつ、 $R_{30} \sim R_{43}$ のうち環を形成していないものはいずれも水素原子である場合を除く)

で表される縮合多環系化合物。

19. $R_{30} \sim R_{43}$ のうち2個以上が置換基として芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子を有していてもよい芳香族残基又はハロゲン原子である請求の範囲第18項に記載の縮合多環系化合物

20. 一般式(5)で表される化合物の置換基がそれぞれ、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} は水素原子； R_{30} 、 R_{37} は水素原子、ハロゲン原子、C1～C4アルキル基； R_{31} 、 R_{33} 、 R_{38} 、 R_{40} は水素原子、ハロゲン原子、芳香族残基、チエニル基、C1～C4アルキル基； R_{32} 、 R_{39} は水素原子、ハロゲン原子、C1～C4アルキル基である請求の範囲第18項又は第19項に記載の縮合多環系化合物。

21. 一般式(6)



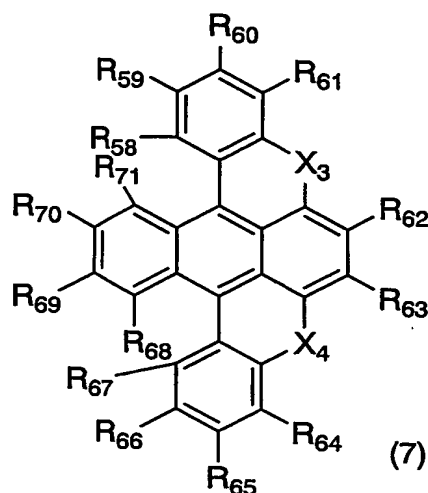
(式中、 $R_{44} \sim R_{57}$ は、それぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基であり、かつ $R_{44} \sim R_{57}$ のうち少なくとも1つが芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基；又はハロゲン原子である。又、 $R_{44} \sim R_{57}$ は近接する基同志が互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い)

で表される縮合多環系化合物。

22. $R_{44} \sim R_{57}$ のうちの2個以上が芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基；又はハロゲン原子である請求の範囲第21項に記載の縮合多環系化合物。

23. 一般式(6)で表される化合物の置換基がそれぞれ R_{48} 、 R_{49} 、 R_{50} 、 R_{55} 、 R_{56} 、 R_{57} は水素原子； R_{44} 、 R_{51} は水素原子、ハロゲン原子、C1～C4アルキル基； R_{45} 、 R_{47} 、 R_{52} 、 R_{54} は水素原子、ハロゲン原子、芳香族残基、チエニル基、C1～C4アルキル基； R_{46} 、 R_{53} は水素原子、ハロゲン原子、C1～C4アルキル基である請求の範囲第21項又は第22項に記載の縮合多環系化合物。

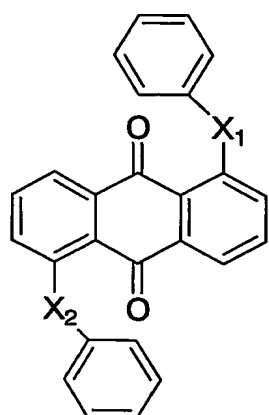
24. 下記一般式 (7)



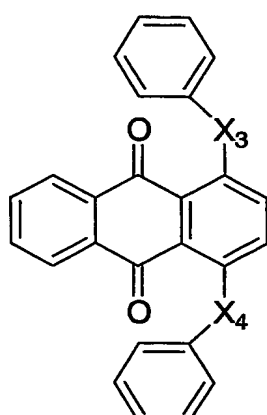
(式中、 X_3 及び X_4 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は NR_{72} を表す。 R_{72} は水素原子、置換基としてアルキル基、アルキルオキシ基、芳香族残基、芳香族オキシ基又はハロゲン原子を有していてもよい、脂肪族炭化水素残基又は芳香族残基を表す。 $R_{58} \sim R_{71}$ は、水素原子；ハロゲン原子；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換していてもよいアルキル基；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換していてもよい芳香族残基を表し、かつ $R_{58} \sim R_{71}$ の内、少なくとも一つがハロゲン原子；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基；芳香族残基、芳香族オキシ基、アルキル基、アルキルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族残基を示す。また、 $R_{58} \sim R_{72}$ の置換基は近接する基どうしが互いに連結して置換基を有しても良い環を形成しても良い。)

で示される縮合多環系化合物。

25. 下記一般式 (8) 及び (9)



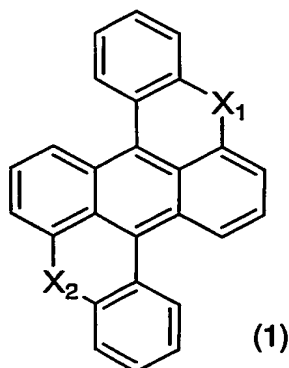
(8)



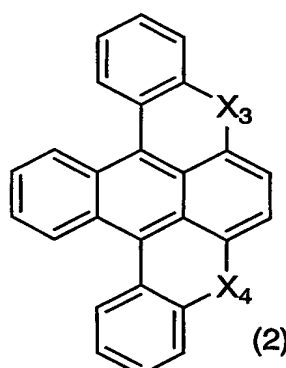
(9)

(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は前記と同じ意味を表す。)

で示される基本骨格を有する化合物を、スルホン酸系化合物の存在下閉環することを特徴とする下記一般式(1)及び(2)



(1)



(2)

で示される基本骨格を有する縮合多環系化合物の製造方法。

26. スルホン酸系化合物が硫酸、置換基を有しても良いアルキルスルホン酸、置換基を有しても良い芳香族スルホン酸である請求の範囲第25項に記載の製造方法。

圖 面

圖1

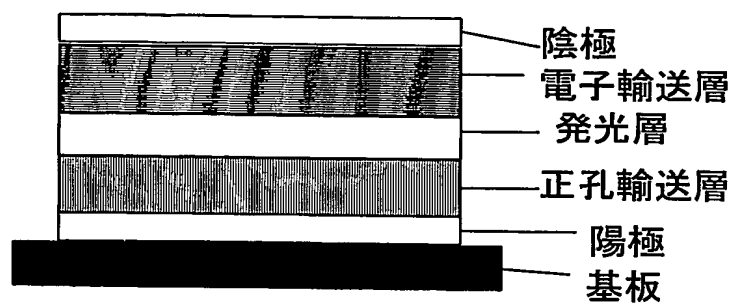
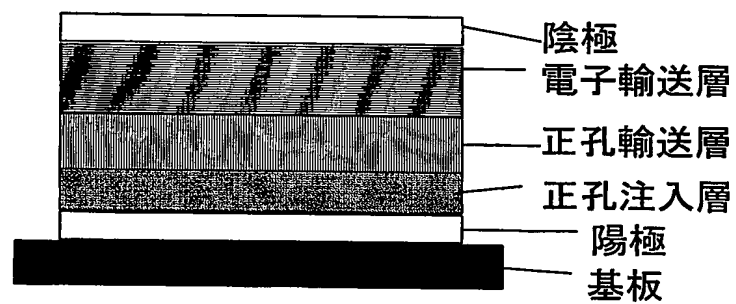


圖2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/000306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14, C07D493/06, C07D495/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14, C07D493/06, C07D495/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X A | EP 629512 A2 (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 21 December, 1994 (21.12.94), & JP 7-9766 A | 18-24 25-26 |
| X | Sumio TOKITA et al., 'Benzo [1,2,3-kl:4,5,6-k'l'] Dixanthene no Hitaishogata Ruijitai Oyobi Sono Endoperoxide no Gosei to Sorera no Photochromic Tokusei', Journal of the Chemical Society of Japan, 1992, No.10, pages 1097 to 1101 | 18-23 |
| X | Sumio TOKITA et al., 'Benzo [1,2,3-kl:4,5,6-k'l'] Dixanthene no Zokangata Ruien Kagobutsu Narabi ni Sorera no Endoperoxide no Gosei to Sorera no Photochromic Tokusei', Journal of the Chemical Society of Japan, 1989, No.5, pages 876 to 879 | 18-23 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 April, 2004 (08.04.04)

Date of mailing of the international search report
27 April, 2004 (27.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000306

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | Sumio TOKITA et al., 'Benzo [1,2,3-kl:4,5,6-k'l'] Dixanthene no Methyl Yidotai Oyobi Sono Endoperoxide no Gosei to Sorera no Photochromic Tokusei', Journal of the Chemical Society of Japan, 1988, No.5, pages 814 to 818 | 18-23 |
| X | T. WATANABE et al., "Photochromic Properties of Benzodixanthene Analogues Having Alkyl Group and Their Langmuir-Blodgett Films", J.Photoholymer Sci. and Technol., 1998, Vol.11, No.1, pages 41 to 46 | 18-23 |
| X | S.TOKITA et al., "Molecular Design and Synthesis of Novel Analogues of Benzodixanthene and Anthradichromene", Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1997, Vol.297, pages 269 to 276 | 18-26 |
| X | J.B. CHRISTENSEN et al., "Corbienes and Dioxapyrenes- New Weitz-Type Donors", Synthetic Metals, 1991, Vol.42, No.3, pages 2311 to 2313 | 18-23 |
| A | JP 5-222362 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 31 August, 1993 (31.08.93), Claims (Family: none) | 1-17 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09K11/06, H05B33/14, C07D493/06, C07D495/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09K11/06, H05B33/14, C07D493/06, C07D495/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X A | EP 629512 A2 (Minnesota Mining and Manufacturing Co.) 1994. 12. 21 & JP 7-9766 A | 18-24 25-26 |
| X | 時田澄男ら、「ベンゾ[1,2,3-kl:4,5,6-k'l']ジキサンテンの非対称型類似体およびそのエンドペルオキシドの合成とそれらのホトクロミック特性」、日本化学会誌、1992, 第10号, p. 1097-1101 | 18-23 |
| X | 時田澄男ら、「ベンゾ[1,2,3-kl:4,5,6-k'l']ジキサンテンの増環型類似化合物ならびにそれらのエンドペルオキシドの合成とそれらのホトクロミック特性」、日本化学会誌、1989, 第5号, p. 876-879 | 18-23 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 04. 2004

国際調査報告の発送日

27. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | 時田澄男ら、「ベンゾ[1,2,3-k1:4,5,6-k'1']ジキサンテンのメチル誘導体およびそのエンドペルオキシドの合成とそれらのホトクロミック特性」、日本化学会誌, 1988, 第5号, p. 814-818 | 18-23 |
| X | T. WATANABE et al., "Photochromic Properties of Benzodixanthene Analogues Having Alkyl Group and Their Langmuir-Blodgett Films", J. Photopolymer Sci. and Technol., 1998, Vol. 11, No. 1, P. 41-46 | 18-23 |
| X | S. TOKITA et al., "Molecular Design and Synthesis of Novel Analogues of Benzodixanthene and Anthradichromene", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1997, Vol. 297, P. 269-276 | 18-26 |
| X | J. B. CHRISTENSEN et al., "Corbienes and Dioxapyrenes- New Weitz-Type Donors", Synthetic Metals, 1991, Vol. 42, No. 3, P. 2311-2313 | 18-23 |
| A | JP 5-222362 A (三菱化成株式会社) 1993. 08. 31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-17 |